

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-228439

(43)Date of publication of application : 16.08.1994

(51)Int.Cl.

C08L 83/07
C08L 83/07
C08K 3/00
C08L 33/04
C08L 67/06

(21)Application number : 05-037555

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 01.02.1993

(72)Inventor : YANAGISAWA HIDEYOSHI
YAMATANI MASAOKI

(54) MODIFIER COMPOSITION FOR COMPOSITE MATERIAL AND COMPOSITE MATERIAL PRODUCED BY USING THE COMPOSITION

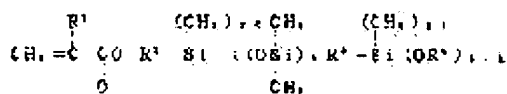
(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a composition composed mainly of a specific organopolysiloxane compound and effective for suppressing the curing strain on the interface between a synthetic resin and an inorganic filler and giving a composite material having excellent water-resistance by using an inorganic filler treated with the composition.

CONSTITUTION: The composition is composed mainly of an organopolysiloxane compound of formula (R1 is methyl or H; R2 is bivalent hydrocarbon group; R3 is ≥ 2 C bivalent hydrocarbon group; R4 is 1-4C univalent hydrocarbon group; (n) is ≥ 3 ; (k) is 1 or 2; (l) is 2 or 3).

The compound of formula can be produced e.g. by polymerizing vinylmethylsilanol and

hexamethylcyclotrisiloxane in the presence of a quinquidentate silane catalyst and reacting the produced polymer with 3-methacryloxypropyldimethylchlorosilane. The treatment of an inorganic filler with the compound of formula is preferably carried out by using a solution obtained by dissolving the compound of formula in a solvent at a concentration of 0.1-2wt.%.
h g e e h



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.06.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2657259

[Date of registration] 06.06.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to a composite material excellent in the modifier constituent for composite material, mechanical strength, and water resistance which the composite material which consists of synthetic resin, and the reinforcing agent which is inorganic material and a bulking agent especially has and which reform various properties about the composite material which used the modifier constituent for composite material, and it.

[0002]

[Description of the Prior Art] The composite material which blended from the former inorganic material, such as glass fibers, such as glass fabrics currently used as reinforcing materials or a filler, a glass tape, a fiberglass mat, and a glass paper, a mica and a silica, an alumina, talc, clay, aluminum, iron, and copper, with synthetic resin, such as an unsaturated polyester resin, an epoxy resin, phenol resin, acrylic resin, polyamide resin, and polyimide resin, is widely used for various kinds of uses.

[0003] Especially composite material that used an unsaturated polyester resin and acrylic resin as synthetic resin, It is manufactured by the method of adding the aforementioned bulking agent and a reinforcing agent (it considering as an inorganic bulking agent hereafter) to the aforementioned synthetic resin which carried out preliminary processing by silane coupling agents, such as gamma-methacryloxypropyl silane, beforehand, or the method of adding to the above-mentioned synthetic resin with which the silane coupling agent was blended in the inorganic bulking agent, and the method of improving various physical properties, for example, a mechanical strength, such as a laminate which used this, an electrical property, chemical resistance, water resistance, etc. is learned. However, the top whose mechanical strength is not enough, since a big hardening distortion occurred in the interface of synthetic resin and an inorganic bulking agent when it was used or fabricated, since the composite material processed using the above-mentioned silane coupling agent was inferior in the own hydrophobic property of a silane to be used, it had the fault that a waterproof improvement was inadequate.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The organopolysiloxane compound with which between the acryloxy (meta) machines and alkoxy groups which were indicated by JP,2-88639,A was combined with the siloxane chain as a result of inquiring wholeheartedly that this invention person etc. should solve the above-mentioned fault When the modifier constituent for composite material which makes it a principal component (to only call it the aforementioned silane compound hereafter) is used as a processing agent of an inorganic bulking agent (Meta) Since an alkoxy silyl machine combines with an inorganic bulking agent while an acryloxy machine reacts with synthetic resin When the hardening distortion between synthetic resin and an inorganic bulking agent decreased, since hydrophobing of the aforementioned interface was carried out with a siloxane chain, it found out that the mechanical characteristic of composite material and water resistance improved, and this invention was reached.

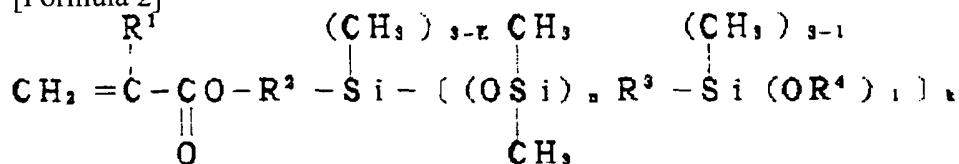
[0005] Therefore, the 1st purpose of this invention is to offer the modifier constituent for composite

material which can improve the water resistance of the composite material obtained while suppressing the hardening distortion in the interface of synthetic resin and an inorganic bulking agent. The 2nd purpose of this invention is to offer a composite material excellent in a mechanical strength and water resistance.

[0006]

[Means for Solving the Problem] Many above-mentioned purposes of this invention were attained by the composite material which comes to use the modifier constituent for composite material and it which are characterized by containing the silane compound expressed with the following-ization 2 as a principal component.

[Formula 2]

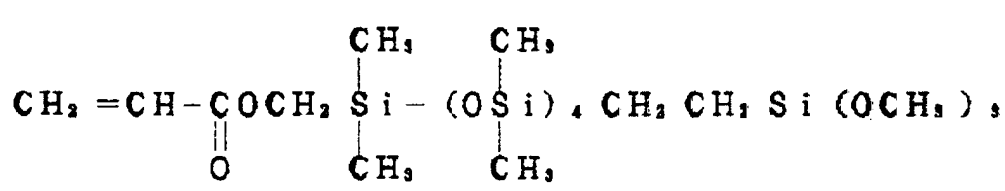
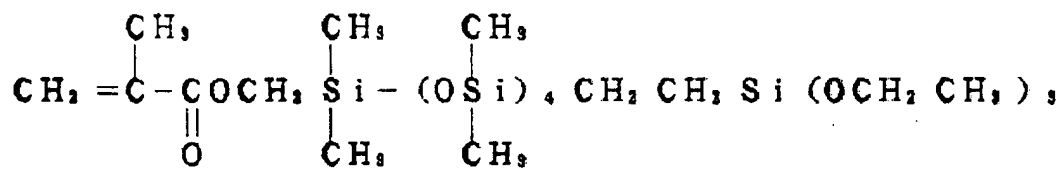
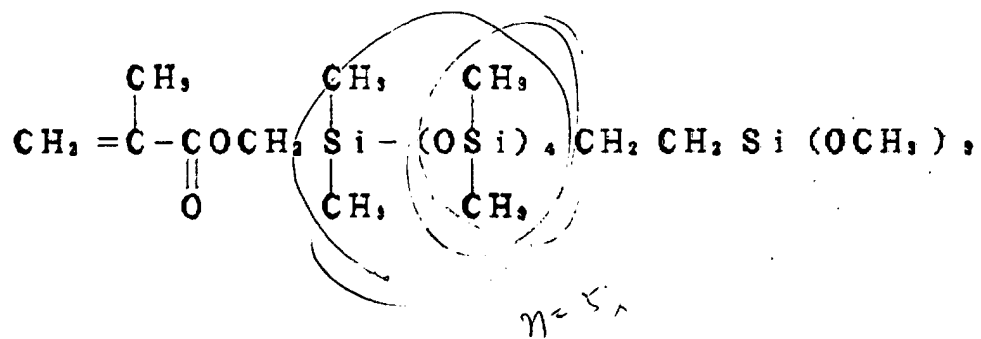


The inside of ** 2, and R1 A methyl group or a hydrogen atom, and R2 An one or more-carbon number divalent hydrocarbon group and R3 A two or more-carbon number divalent hydrocarbon group and R4 The univalent hydrocarbon group of carbon numbers 1-4 and n show three or more integers, and, as for k, 1 or 2, and l (ERU) show 2 or 3.

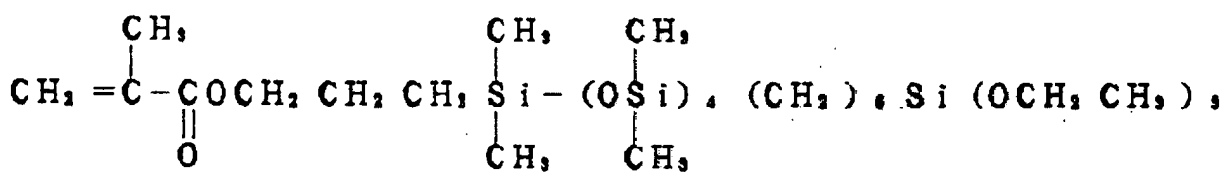
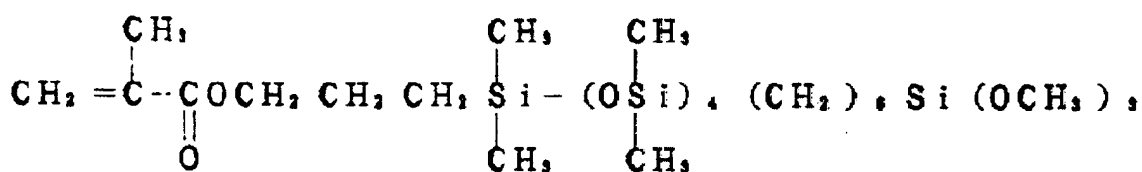
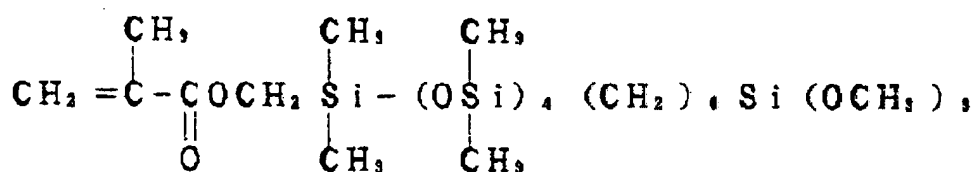
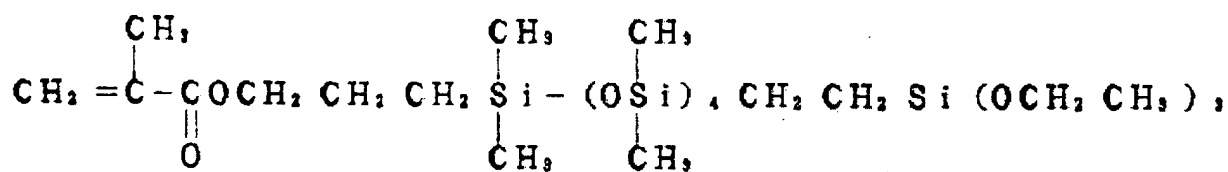
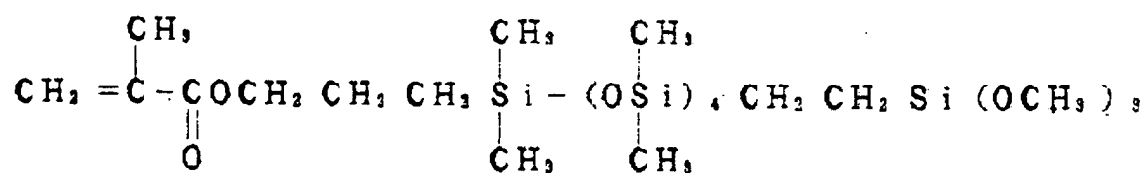
[0007] Hereafter, it explains still in detail about this invention. R2 If it carries out, the divalent hydrocarbon group of carbon numbers 1-10 is desirable. Such R2 As an example, -CH2-, -CH2 CH2 CH2-, -CH2 CH(CH3) CH2-, -CH2 CH2 CH2 CH2-, -(CH2)6-, -(CH2)13-, etc. are illustrated. R3 If it carries out, the divalent hydrocarbon group of carbon numbers 2-10 is desirable. as the example - (CH2) 2-, -(CH2)3-, -CH(CH3)-, -CH2 CH(CH3) CH2-, -(CH2)4-, -(CH2)6-, -(CH2)8-, -(CH2)10-, etc. are illustrated. R4 [moreover,] as an example - CH3, -CH2 CH3, -CH2 CH2 CH3, -CH(CH3) CH3, -CH2 CH(CH3) CH3, and -C(CH3) 3 etc. -- it is illustrated As for especially three or more integers n, it is desirable that it is the integer of 3-50.

[0008] As a typical example of the aforementioned silane compound concerning this invention, what is shown, for example in the following-izing 3 --izing 14 is mentioned.

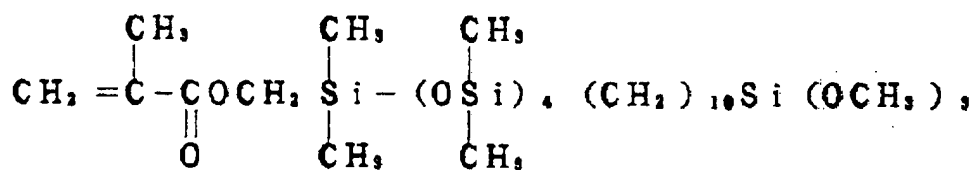
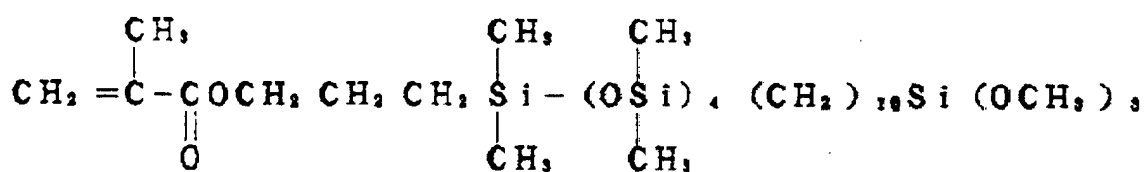
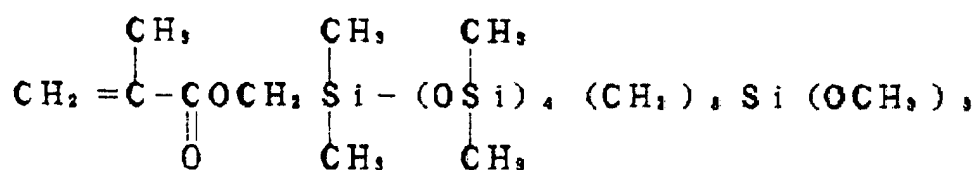
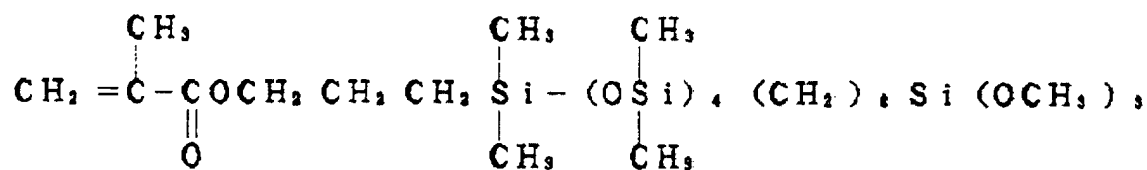
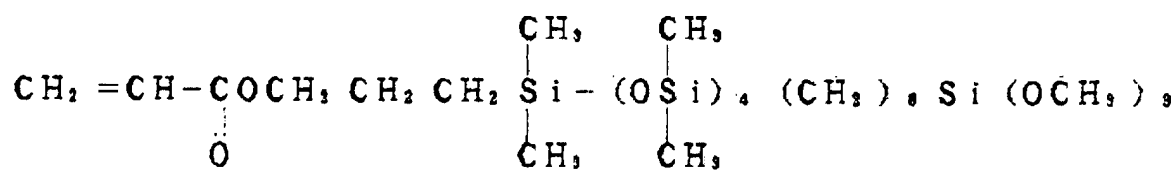
[Formula 3]



[0009]
[Formula 4]

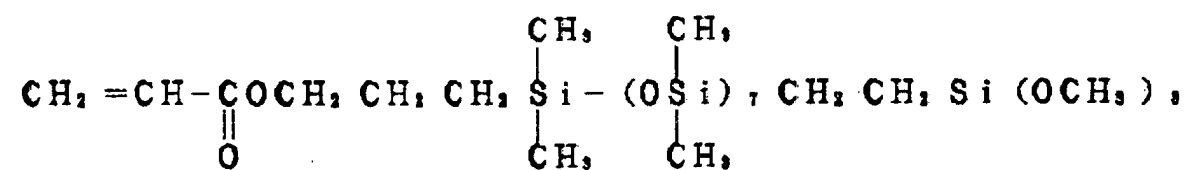
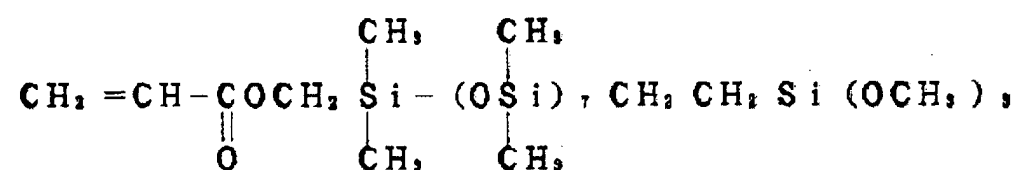
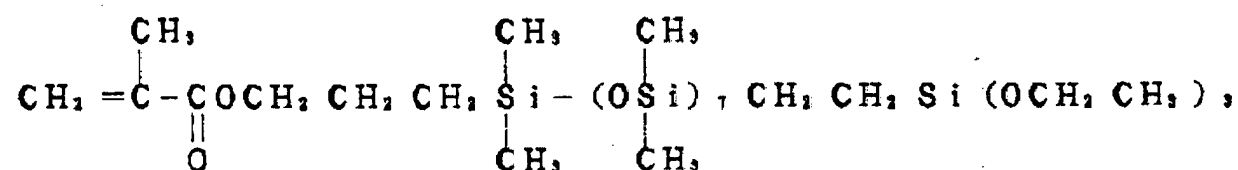
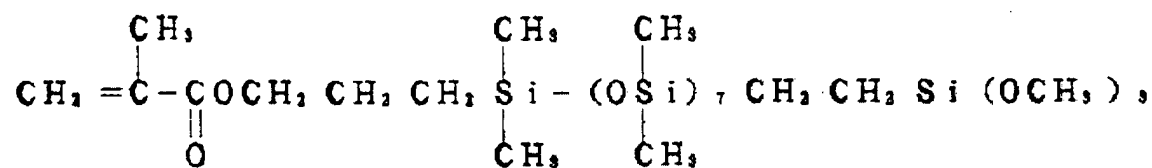
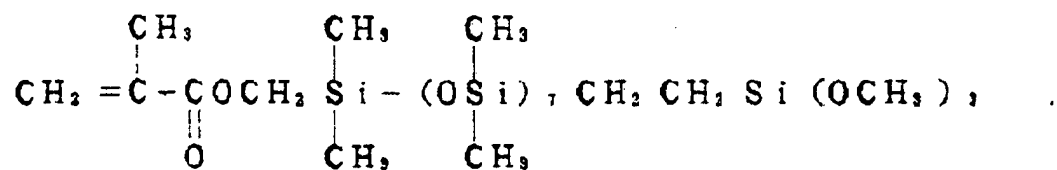


[0010]
[Formula 5]



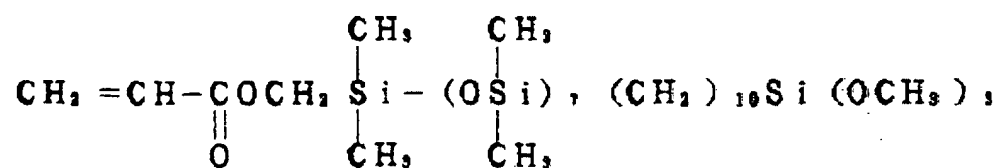
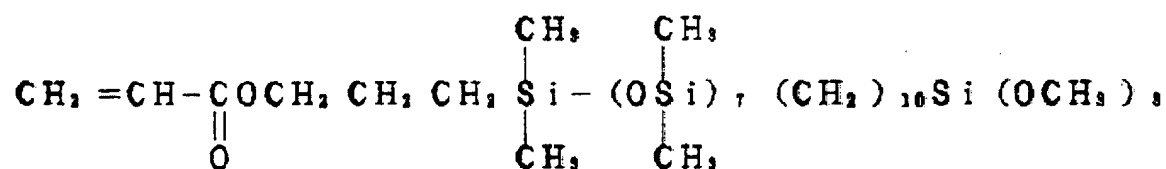
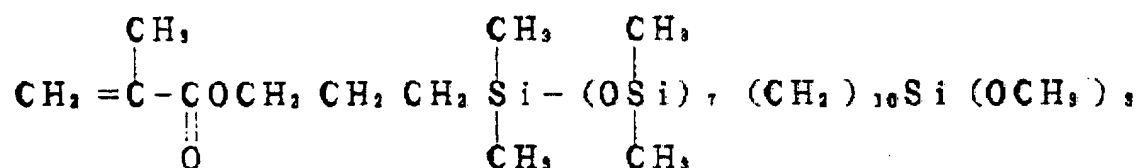
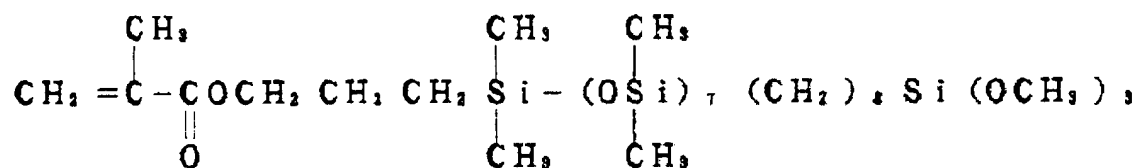
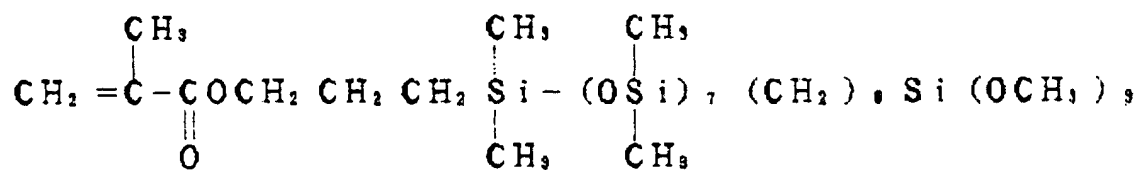
[0011]

[Formula 6]



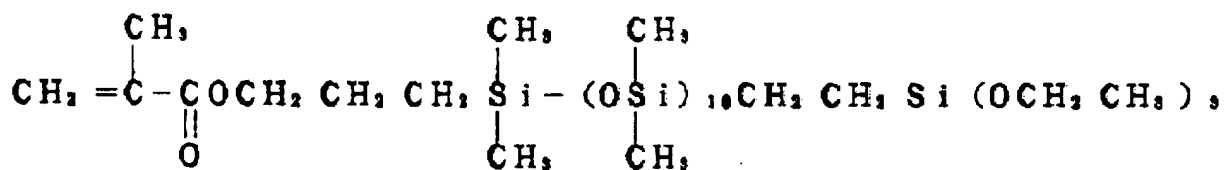
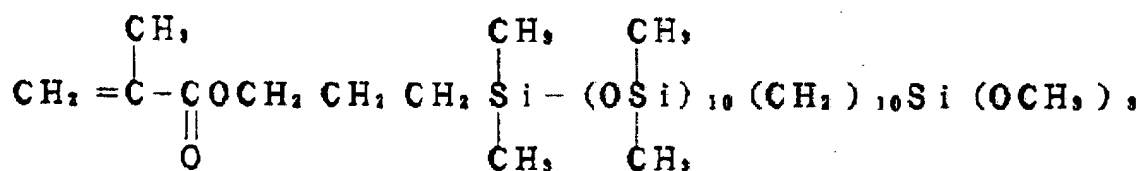
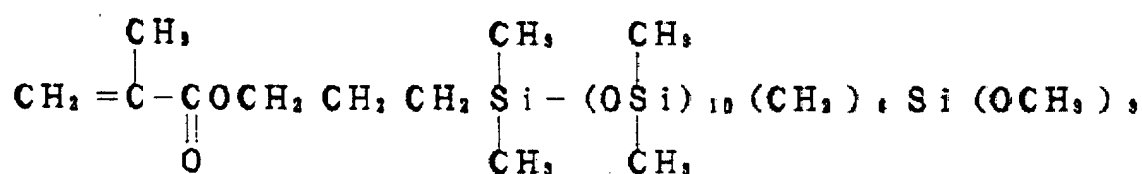
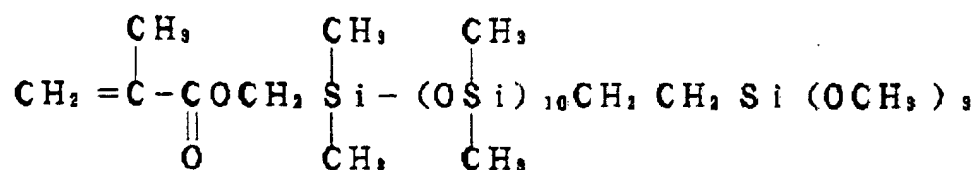
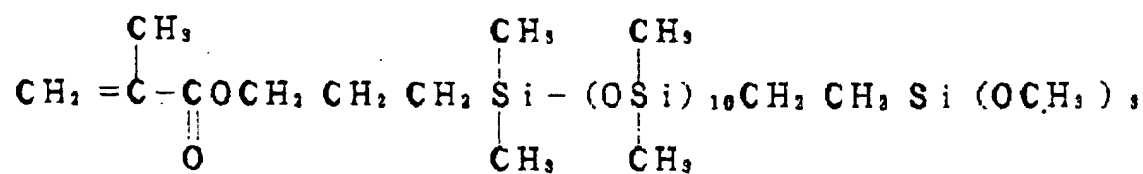
[0012]

[Formula 7]



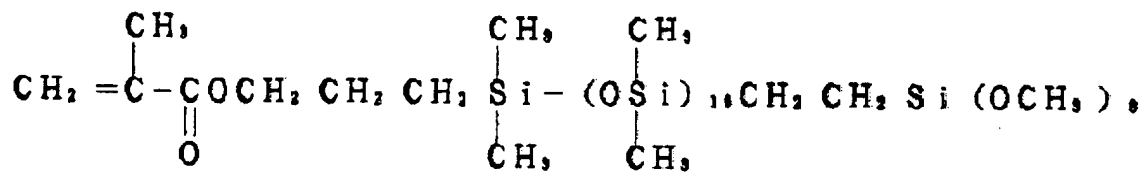
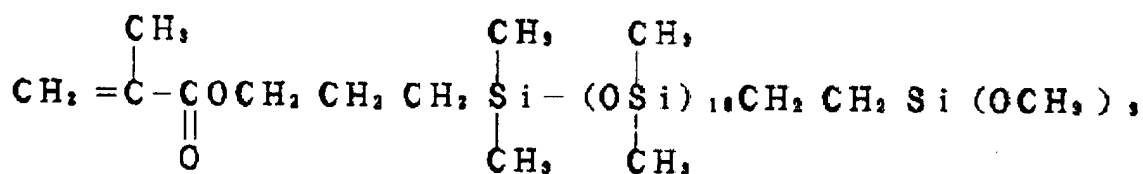
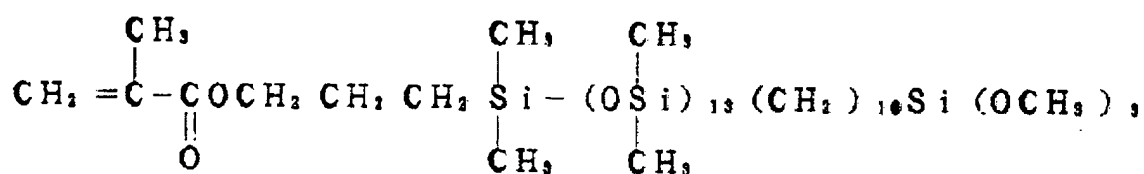
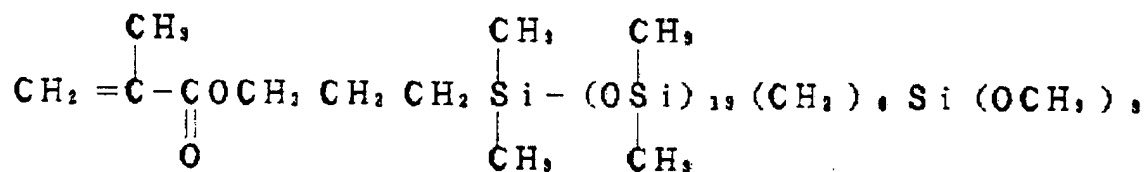
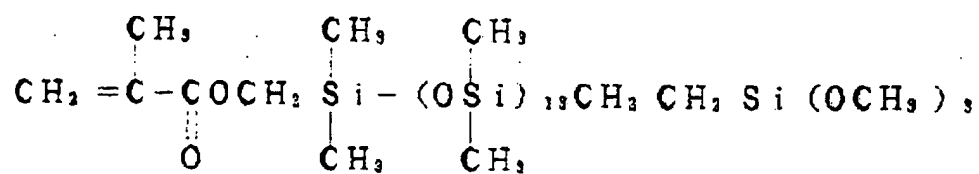
[0013]

[Formula 8]



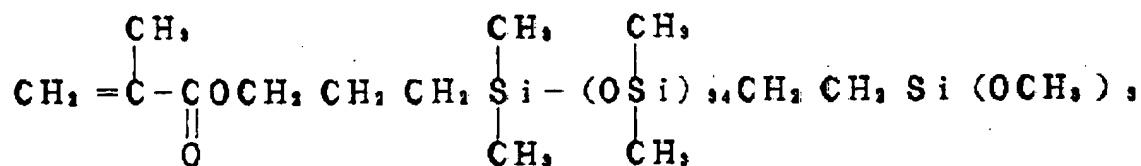
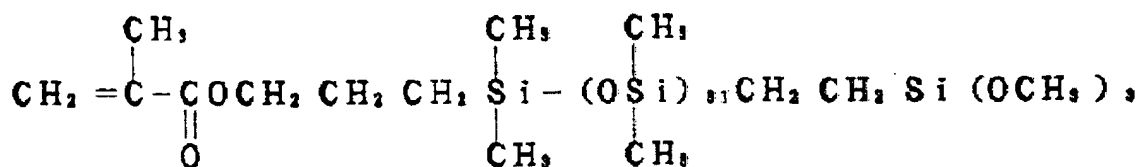
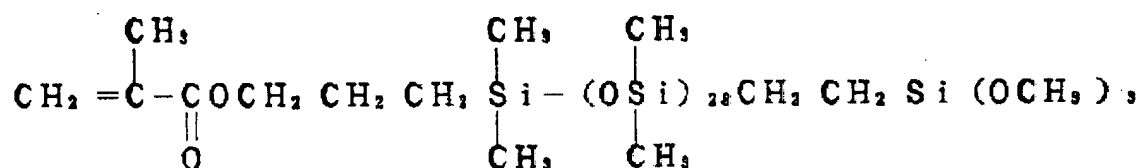
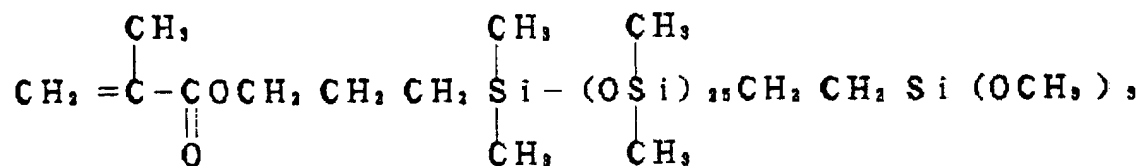
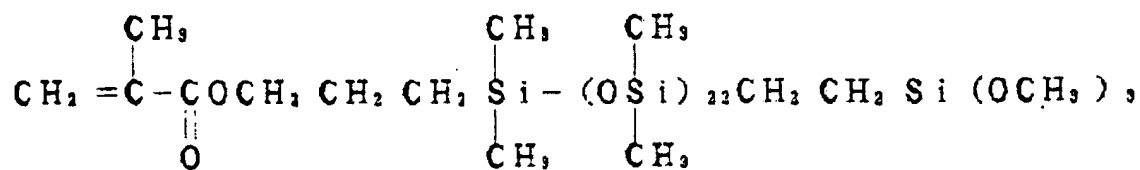
[0014]

[Formula 9]



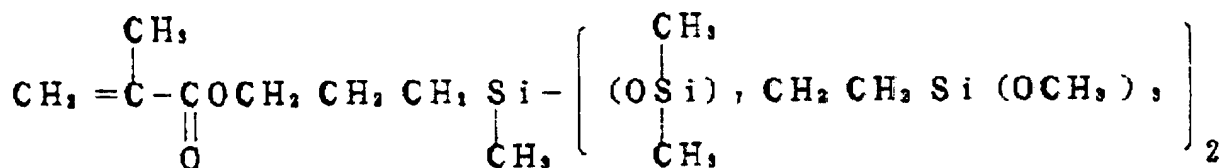
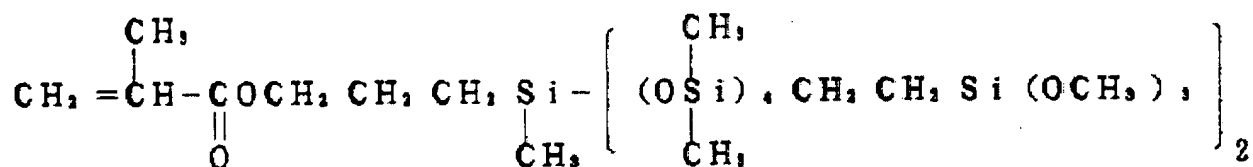
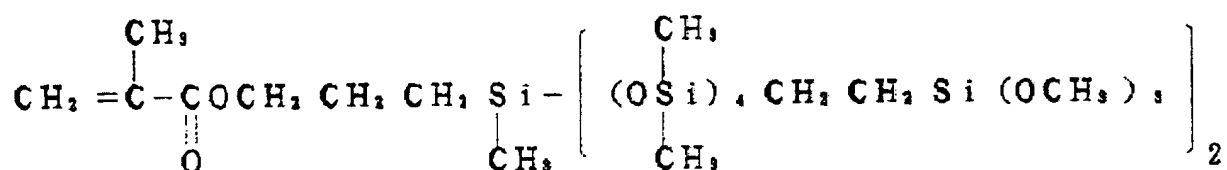
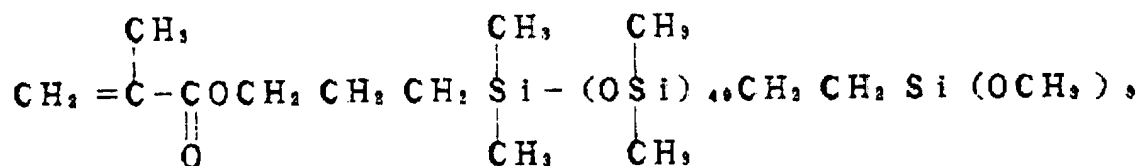
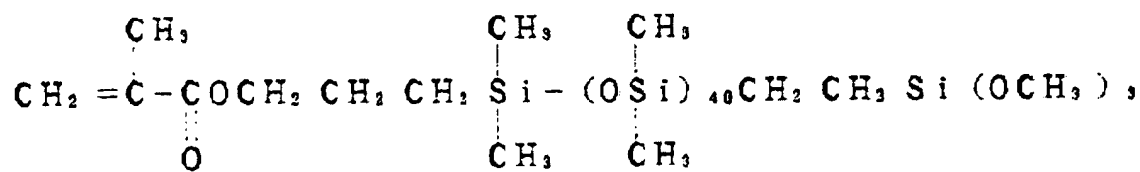
[0015]

[Formula 10]



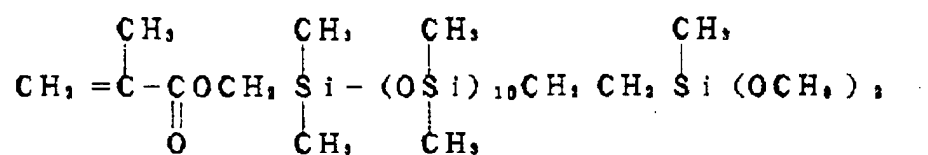
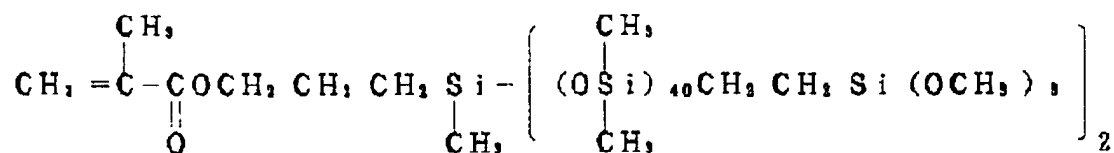
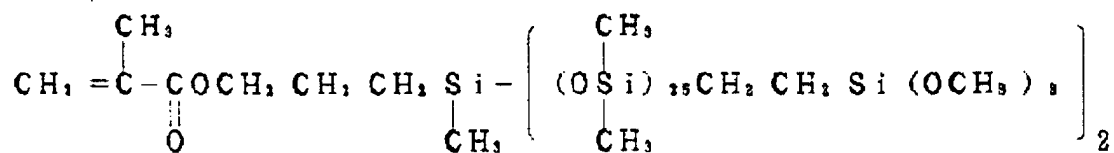
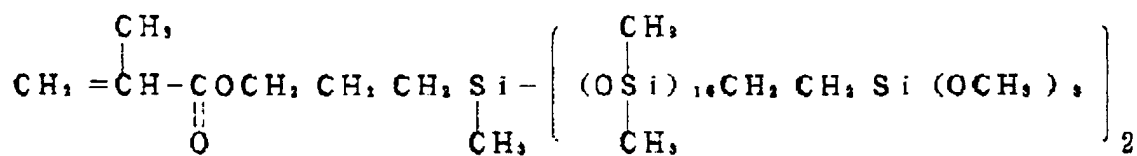
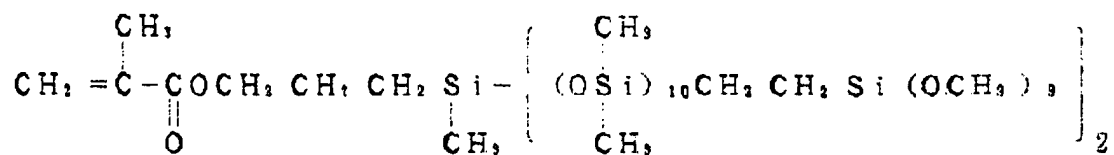
[0016]

[Formula 11]



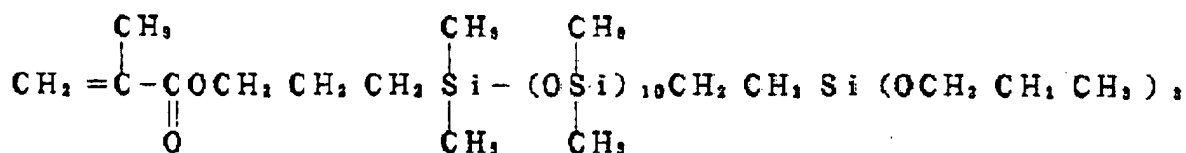
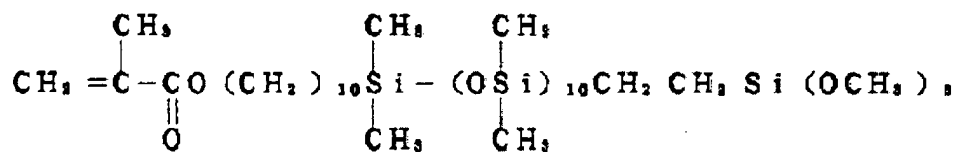
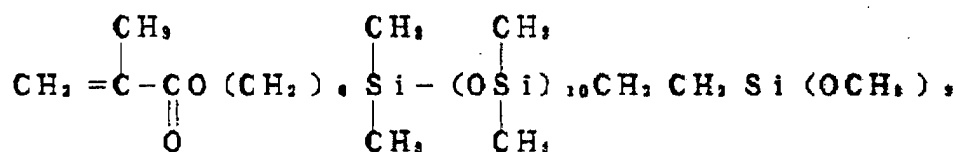
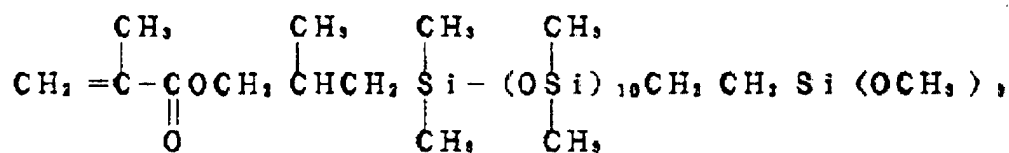
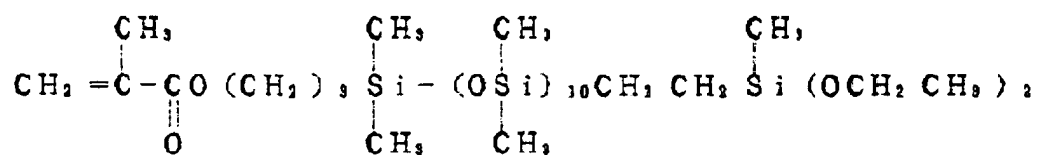
[0017]

[Formula 12]



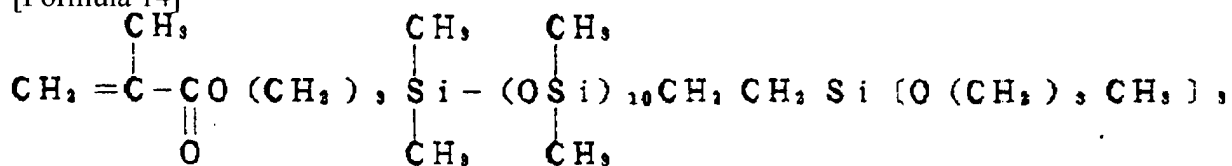
[0018]

[Formula 13]



[0019]

[Formula 14]



[0020] Although the silane compound expressed with the above-ization 2 concerning this invention is compoundable suitably by the well-known method, it is easily compoundable by the method shown

especially in JP,2-88639,A. Although the modifier constituent for composite material of this invention contains at least one sort of silane compounds expressed with the above-ization 2 as a principal component, it may use together other well-known silane coupling agents further. Moreover, adding the solvent other than these silane compounds can also add a color, a pigment, an antistatic agent, lubricant, an antioxidant, a polymerization inhibitor, UV absorbent, etc. further if needed.

[0021] Although especially the solvent used here is not restricted, for example A methanol, Alcohols, such as ethanol, an isopropanol, and a butanol, benzene, Aromatic hydrocarbons, such as a xylene and toluene, a hexane, a pentane, an octane, Ester, such as hydrocarbons, such as Deccan, methyl acetate, ethyl acetate, and an isobutyl acetate Amides, such as ketones, such as TETERU, such as diethylether, dibutyl ether, a tetrahydrofuran, and a dioxane, a cyclohexanone, a methyl ethyl ketone, a diethyl ketone, and a methyl isobutyl ketone, and a dimethylformamide, are mentioned.

[0022] As for processing of an inorganic bulking agent with the silane compound expressed with the above-ization 2 concerning this invention, the method of flooding the concentration of a silane compound with the solution obtained by dissolving a silane compound in the above-mentioned solvent so that it may become about 0.1 - 2.0 % of the weight preferably 0.05 to 5.0% of the weight in the aforementioned inorganic bulking agent, the method of applying the solution to an inorganic bulking agent with a spray etc., etc. are mentioned.

[0023] Before performing this processing, after processing an inorganic bulking agent beforehand in organic-acid solution, such as water, water sinking-in liquid, or acetic-acid water, and performing this processing, you may ripe under 40 - 99% humidity of RH. After performing this processing, it can dry about [60-150 degrees] by C, and a solvent can be removed, and the hydroxyl group and the alkoxy silyl machine of a silane compound which exist on the surface of an inorganic bulking agent simultaneously can be made to condense.

[0024] As what is used especially as reinforcing materials among inorganic bulking agents For example, alkali glass, an alkali free glass, low guidance glass, high elasticity glass, The strand which converged the glass filament which carried out spinning of the glass fibers, such as E glass for electrical and electric equipment, (glass yarn), Moreover, the elastic or hard collection mica sheets with which mica products, such as the nonwoven fiberglass mat, a glass paper and the glass fabrics which wove the yarn further, and a glass tape or a mica flake, were milled, these burned products, etc. can be mentioned.

Moreover, as other inorganic bulking agents, glass, a silica, an alumina, hydroxylation aluminum, talc, clay, aluminum, iron, copper, asbestos, quartz sand, titanium oxide, a zinc white, an iron oxide, graphite, carbon black, boron, a calcium carbonate, etc. can be mentioned.

[0025] What is necessary is just to add so that it may become about 0.1 - 10% of the weight to the resin when, adding the modifier constituent for composite material containing a silane compound to synthetic resin on the other hand and mixing an inorganic bulking agent afterwards. As the addition method, it can only add, and also it mixes with a small amount of resin beforehand, and master pelletizing of this may be carried out and you may add. Moreover, in case a bulking agent and a resin are mixed, you may add simultaneously.

[0026] That is, the composite material of this invention mixes an inorganic bulking agent, after adding the inorganic bulking agent beforehand processed by the modifier constituent for composite material in hardenability synthetic resin, after adding the modifier constituent for composite material in the mixture of an inorganic bulking agent and hardenability synthetic resin, or after carrying out addition mixture of the modifier constituent for composite material into hardenability synthetic resin, fully kneads the obtained mixture and, subsequently is obtained by making it heat and harden. Although especially hardening conditions are not restricted, if it heats at 50-300 degrees C for 10 minutes to 10 hours, it can be sufficient for them, and they can combine the acryloxy machine which synthetic resin and a silane compound have by this (meta), and an inorganic bulking agent and the alkoxy silyl machine which a silane compound has.

[0027] Although the polyester resin and the epoxy resin which are not restricted, for example, have a polymerization nature unsaturated bond, phenol resin, acrylic resin, polyamide resin, polyimide resin, etc. will be mentioned as synthetic resin here especially if it is a polymerization nature unsaturated-bond

content resin, an unsaturated polyester resin and acrylic resin are desirable also especially in these. [0028] When the hardenability synthetic resin which an inorganic bulking agent is the case where they are a glass fiber and/or a mica or a silica, and/or an aluminum hydroxide, and is added is an unsaturated polyester resin and/or acrylic resin, the most desirable composite material is obtained. In this way, since an alkoxy silyl machine combines with an inorganic bulking agent and hydrophobing of the aforementioned interface is carried out with a siloxane chain when the hardening distortion by synthetic resin and the inorganic bulking agent decreases while an acryloxy (meta) machine combines with synthetic resin when the modifier constituent for composite material of this invention obtained is used, the mechanical characteristic of composite material and water resistance which are obtained are improved.

[0029]

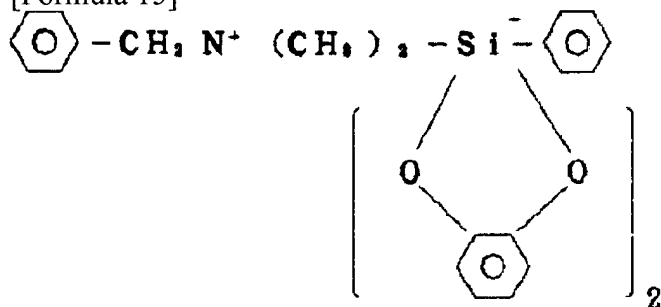
[Effect of the Invention] Since the silane compound with which the modifier constituent for composite material of this invention has an acryloxy (meta) machine at one end, and has an alkoxy silyl machine on another side as a principal component is contained, when hardening distortion in the interface of synthetic resin and inorganic material can be lessened, since the own hydrophobic property of a silane is also enough, the mechanical characteristic of composite material and water resistance which are obtained are reformed.

[0030]

[Example] this invention is not limited by this although this invention is further explained in full detail according to an example below.

[0031] Vinyl methyl silanol 10.2g, hexa methyl cyclotrisiloxane 148.0g, and acetonitrile 18g were taught into the synthetic example 1. agitator, the thermometer, the reflux condenser, and the glass reactor that attached the dropping funnel, and contents were dissolved in 70 degreeC. 0.06g of silane catalysts of 5 coordination expressed with the following-ization 15 by this solution was added, it stirred by 70 degreeC for 3 hours, and polymerization reaction was made to perform.

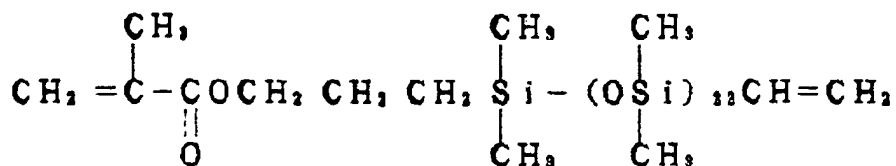
[Formula 15]



[0032] After this polymerization reaction was completed, the dry ice of a piece was first thrown in in reaction mixture, and the catalyst was inactivated, and subsequently pyridine 8.7g and toluene 50g were added, it mixed, and 3-methacryloxypropyl dimethyl chlorosilane 22.1g was further dropped in 20 degreeC. Under the present circumstances, the pyridine hydrochloride deposited during dropping and temperature rose to 38degreeC. Next, after holding this reaction mixture in 40 degreeC for 1 hour, the hydrochloric-acid water of 1 convention washed first, and, subsequently it washed 3 times with water.

[0033] After dehydrating the toluene solution after washing with sulfuric-anhydride magnesium, it removed under reduced pressure of toluene and 156g of transparent and colorless liquids was obtained. As a result of 0.964 and a refractive index being [20.6cs(es) and specific gravity] 1.4103 and viscosity's [in / 25 degreeC / in the obtained resultant] performing infrared-spectrum analysis, a 1 H-nuclear-magnetic-resonance analysis of a spectrum, and elemental analysis further, it was checked that an average empirical formula is the polysiloxane compound expressed with the following-ization 16.

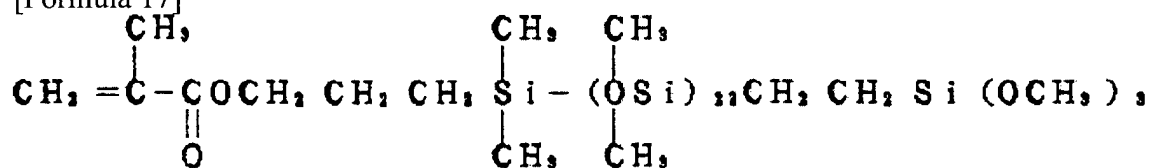
[Formula 16]



[0034] Obtained polysiloxane 88.8g, toluene 60g, and 0.025g of 2% isopropyl alcohol solutions of a chloroplatinic acid were taught to the reactor, trimethoxysilane 6.7g was dropped in 80 degreeC under stirring, and it was made to hold in 80-90 degreeC for 5 hours. Then, toluene and superfluous trimethoxysilane were removed from the reaction solution under reduced pressure, and 90g of transparent and colorless liquids was obtained.

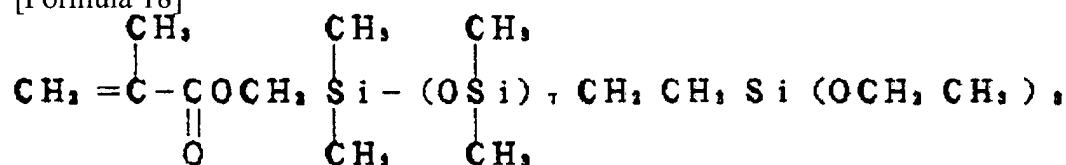
[0035] As a result of 0.976 and a refractive index being [23.8cs(es) and specific gravity] 1.4128 and viscosity's [in / 25 degreeC / in the obtained resultant] performing infrared-spectrum analysis, a 1 H-nuclear-magnetic-resonance analysis of a spectrum, and elemental analysis further, it was checked that an average empirical formula is the silane compound expressed with the following-ization 17.

[Formula 17]

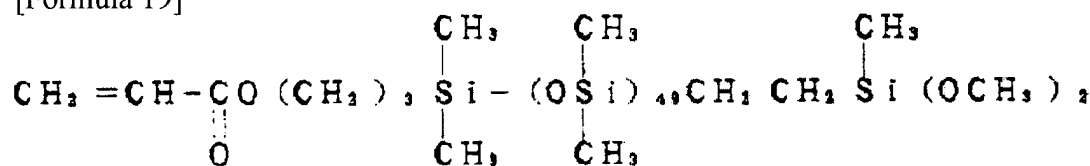


[0036] The silane compound expressed with the following-ization 18, 19, 20, and 21, respectively was compounded like the synthetic example 1 - example 1 of 5. composition.

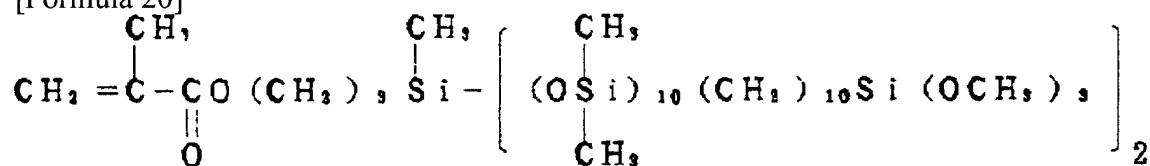
[Formula 18]



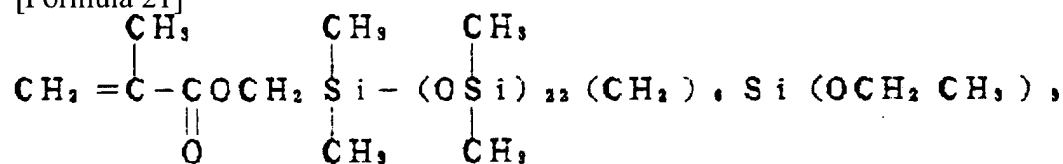
[Formula 19]



[Formula 20]



[Formula 21]



[0037] The silane compound obtained in the example 1 of example 1. composition was dissolved in toluene, and it ****ed in the solution 1% of the weight, and considered as the modifier constituent for composite material. Glass fabrics (WEA-18W:Nitto Boseki Co., Ltd. make) were flooded with this

solution as a reinforcing agent, this was riped under 80%RH on the 1st, and the reinforcing agent was processed. Then, the processed glass fabrics were dried for 5 minutes by 110 degreeC.

[0038] On the other hand, the unsaturated-polyester-resin 100 weight section, the styrene-monomer 40 weight section, and the cumene hydroperoxide 1 weight section were blended, and the varnish was adjusted. After infiltrating the aforementioned varnish and carrying out the indirect desulfurization bubble of the 12 glass fabrics which carried out [above-mentioned] processing for 2 minutes, it heated by 150 degreeC for 1 hour, and composite material was obtained. In this way, about the obtained composite material, the impregnating ability of a resin, early flexural strength, and flexural strength after boiling were examined. The result is shown in Table 1.

[0039] Replaced with the silane compound of the synthetic example 1 used in an example 2 - the 5. examples 1, and the thing of the synthetic examples 2-5 was used, and also the same method as an example 1 manufactured and estimated composite material, and it considered as examples 2-5, respectively. Each result is shown in Table 2.

[0040] Composite material was manufactured, without using the silane compound of the synthetic example 1 used in the example of comparison 1. example 1, and also the same method as an example 1 manufactured and estimated composite material. The result is shown in Table 1.

[0041] Instead of the modifier constituent for composite material used in the example of comparison 2. example 1, the solution in which it was made to dissolve 1% of the weight was used into distilled water which contained 1 % of the weight of acetic acids for gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, and also the completely same method as an example 1 manufactured and estimated composite material. The result is shown in Table 1.

[0042]

[Table 1]

	樹脂の含浸性	初期の 曲げ強度 (Kg/mm ²)	煮熟後の 曲げ強度 (Kg/mm ²)
実施例 1	◎	4 8	4 3
実施例 2	◎	4 7	4 2
実施例 3	◎	4 6	4 2
実施例 4	◎	4 5	4 0
実施例 5	◎	4 8	4 2
比較例 1	△	3 0	1 8
比較例 2	○	4 5	3 5

[0043] As shown in Table 1, compared with the case (examples 1-2 of comparison) where the thing and the conventional modifier in which the case (examples 1-5) where the modifier constituent for composite material containing the silane compound of this invention is used does not contain this are

used, it was proved that it excelled also in any of the impregnating ability of a resin, early flexural strength, and the flexural strength after boiling. In addition, about the impregnating ability of a resin, the quality was judged by viewing and it measured [flexural strength / early] according to JISK6911, and about the flexural strength after boiling, after boiling for 48 hours, it measured like early flexural strength.

[0044] The silane compound 5 weight section obtained in the example 1 of example 6. composition was added in the styrene-monomer 100 weight section, and it considered as the modifier constituent for composite material. Next, to the unsaturated-polyester-resin 100 weight section, the above-mentioned constituent 45 weight section and the cumene hydroperoxide 1 weight section were blended, and the varnish was prepared. After infiltrating ten glass fabrics into the obtained varnish and carrying out the indirect desulfurization bubble to it for 2 minutes, it heated by 150 degreeC for 1 hour, and composite material was obtained. In this way, about the obtained composite material, the impregnating ability of a resin, early flexural strength, and flexural strength after boiling were examined like the example 1. The result is shown in Table 2.

[0045] Replaced with the silane compound of the synthetic example 1 used in an example 7 - the 10. examples 6, and the compound of the synthetic examples 2-5 was used, and also the completely same method as an example 6 manufactured and estimated composite material, and it considered as examples 7-10, respectively. Each result is shown in Table 2.

[0046] Replaced with the silane compound of the synthetic example 1 used in the example of comparison 3. example 6, and gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane was used, and also the same method as an example 6 manufactured and estimated composite material. The result is shown in Table 2.

[0047]

[Table 2]

	樹脂の含浸性	初期の 曲げ強度 (Kg/mm ²)	煮熱後の 曲げ強度 (Kg/mm ²)
実施例 6	○	4 5	3 7
実施例 7	○	4 5	3 7
実施例 8	○	4 4	3 8
実施例 9	○	4 3	3 7
実施例 1 0	○	4 5	3 8
比較例 3	△	4 0	3 3

[0048] When the modifier constituent for composite material containing the silane compound of this invention (examples 6-10) was used from the result of Table 2, compared with the case where the conventional modifier (example 3 of comparison) is used, it was proved that it excelled also in any of the impregnating ability of a resin, early flexural strength, and the flexural strength after boiling.

[Translation done.]

h g cg b eb cg e e

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-228439

(43)公開日 平成6年(1994)8月16日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 83/07	L R Y	8319-4 J		
	L R X	8319-4 J		
C 0 8 K 3/00				
C 0 8 L 33/04	L J E	7921-4 J		
67/06	L P H	8933-4 J		
審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 17 頁)				

(21)出願番号 特願平5-37555

(22)出願日 平成5年(1993)2月1日

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 柳澤 秀好

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料

技術研究所内

(72)発明者 山谷 正明

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料

技術研究所内

(74)代理人 弁理士 滝田 清暉

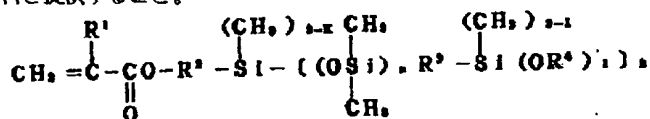
(54)【発明の名称】 複合材料用改質剤組成物及びそれを用いた複合材料

(57)【要約】

【目的】 合成樹脂と無機材料である補強材や充填剤とから構成される複合材料が有する、機械特性及び耐水性を改質する複合材料用改質剤組成物及び機械的強度並びに耐水性に優れた複合材料を提供すること。

【構成】 下記化1で表されるオルガノポリシロキサン化合物を、主成分として含有することを特徴とする複合材料用改質剤組成物及びそれを用いた複合材料。

【化1】



式中、R¹ はメチル基又は水素原子、R² は炭素数1以上の2価の炭化水素基、R³ は炭素数2以上の2価の炭

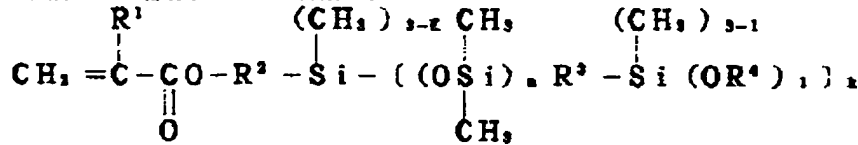
素水素基、R⁴ は炭素数1～4の1価の炭化水素基、n は3以上の整数、kは1又は2、1は2又は3を示す。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記化1で表されるオルガノポリシロキサン化合物を、主成分として含有することを特徴とする*



式中、R¹ はメチル基又は水素原子、R² は炭素数1以上の2価の炭化水素基、R³ は炭素数2以上の2価の炭化水素基、R⁴ は炭素数1～4の1価の炭化水素基、n は3以上の整数、kは1又は2、lは2又は3を示す。

【請求項2】 請求項1の複合材料用改質剤組成物によって予め処理された無機充填剤を硬化性合成樹脂中に添加した後、或いは無機充填剤と硬化性合成樹脂の混合物中に前記複合材料用改質剤組成物を添加した後、若しくは硬化性合成樹脂中に前記複合材料用改質剤組成物を添加混合した後無機充填剤を混合して、得られた混合物を十分に混練し、次いで硬化せしめてなる複合材料。

【請求項3】 無機充填剤が、ガラス繊維及び／又はマイカであると共に、硬化性合成樹脂が不飽和ポリエステル樹脂及び／又はアクリル樹脂からなる請求項2に記載の複合材料。

【請求項4】 無機充填剤が、シリカ及び／又は水酸化アルミニウムであると共に、硬化性合成樹脂が不飽和ポリエステル樹脂及び／又はアクリル樹脂からなる請求項2に記載の複合材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、複合材料用改質剤組成物及びそれを用いた複合材料に関し、特に、合成樹脂と無機材料である補強剤や充填剤とから構成される複合材料が有する、種々の特性を改質する複合材料用改質剤組成物及び機械強度並びに耐水性に優れた複合材料に関する。

【0002】

【従来技術】 従来から、補強材や充填材として使用されているガラスクロス、ガラステープ、ガラスマット、及びガラスペーパー等のガラス繊維やマイカ、シリカ、アルミナ、タルク、クレイ、アルミニウム、鉄、及び銅等の無機材料を、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、及びポリイミド樹脂等の合成樹脂に配合した複合材料が、各種の用途に広く使用されている。

【0003】 特に、合成樹脂として不飽和ポリエステル樹脂やアクリル樹脂を使用した複合材料は、予めメタクリロキシプロピルシランなどのシランカップリング※

* 複合材料用改質剤組成物。

【化1】

※剤で予備処理した、前記充填剤や補強剤（以下、無機充填剤とする）を前記合成樹脂に添加する方法、又は、シランカップリング剤を無機充填剤が配合された上記合成樹脂に添加する方法によって製造され、これを使用した積層板等の種々の物性、例えば機械的強度、電気特性、耐薬品性、耐水性等を改良する方法が知られている。しかしながら、上記したシランカップリング剤を用いて処理した複合材料は、それを使用したり成形したりすると、合成樹脂と無機充填剤との界面で大きな硬化歪が発生するので、機械的強度が十分でない上、使用するシラン自身の疎水性が劣るため、耐水性の改良が不十分であるという欠点があった。

【0004】

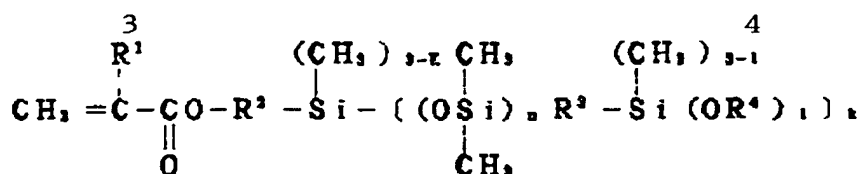
【発明が解決しようとする課題】 本発明者等は、上記の欠点を解決すべく鋭意検討した結果、特開平2-88639号に開示された（メタ）アクリロキシ基とアルコキシ基との間がシロキサン鎖により結合されたオルガノポリシロキサン化合物（以下、単に前記シラン化合物という）を主成分とする複合材料用改質剤組成物を、無機充填剤の処理剤として使用した場合には、（メタ）アクリロキシ基が合成樹脂と反応する一方、アルコキシシリル基が無機充填剤と結合するので、合成樹脂と無機充填剤との間の硬化歪みが少なくなる上、シロキサン鎖によって前記界面が疎水化されるために、複合材料の機械特性及び耐水性が向上することを見出し、本発明に到達した。

【0005】 従って本発明の第1の目的は、合成樹脂と無機充填剤との界面における硬化歪を抑制すると共に、得られる複合材料の耐水性を改善することのできる複合材料用改質剤組成物を提供することにある。本発明の第2の目的は、機械的強度及び耐水性に優れた複合材料を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の上記の諸目的は、下記化2で表されるシラン化合物を主成分として含有することを特徴とする複合材料用改質剤組成物及びそれを使用してなる複合材料により達成された。

【化2】



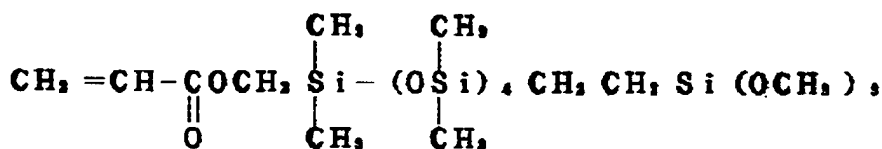
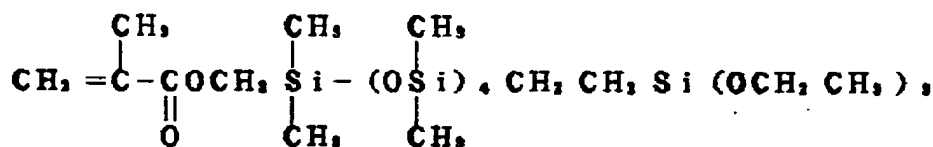
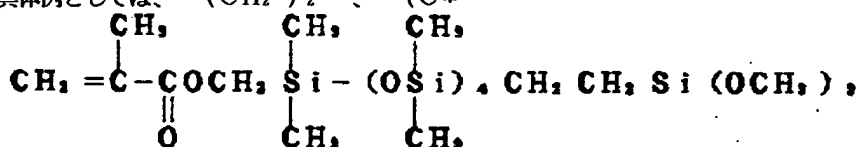
化2中、R¹ はメチル基又は水素原子、R² は炭素数1以上の2価の炭化水素基、R³ は炭素数2以上の2価の炭化水素基、R⁴ は炭素数1～4の1価の炭化水素基、nは3以上の整数、kは1又は2、l(エル)は2又は3を示す。

【0007】以下、本発明について更に詳細に説明する。R² としては、炭素数1～10の2価の炭化水素基が好ましい。そのようなR² の具体例としては、-CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH(CH₃)CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂-、-(CH₂)₆-、-(CH₂)₁₀-等が例示される。R³ としては、炭素数2～10の2価の炭化水素基が好ましく、その具体例としては、-(CH₂)₂-、-(C*

*H₂)₃-、-CH(CH₃)-、-CH₂CH(CH₃)CH₂-、-(CH₂)₄-、-(CH₂)₆-、-(CH₂)₈-、-(CH₂)₁₀-等が例示される。又、R⁴ の具体例としては、-CH₃、-CH₂C₁₀H₃、-CH₂CH₂CH₃、-CH(CH₃)C₁₀H₃、-CH₂CH(CH₃)CH₃、-C(CH₃)₃等が例示される。3以上の整数nは、特に3～50の整数であることが好ましい。

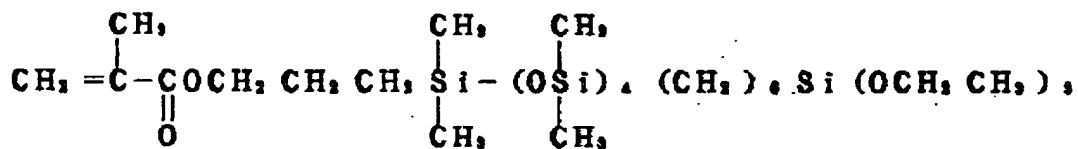
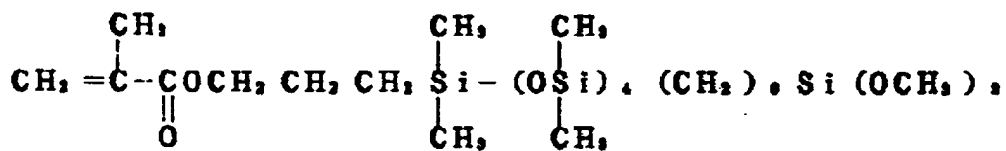
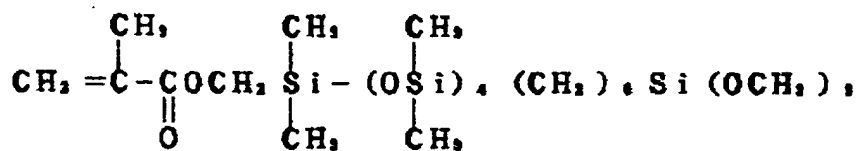
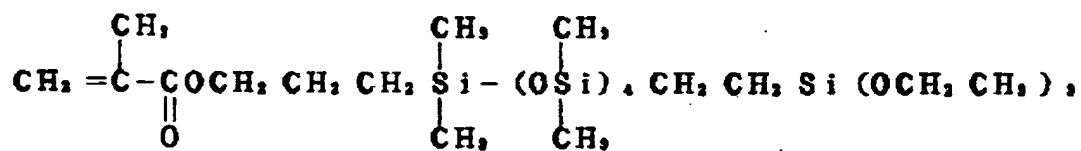
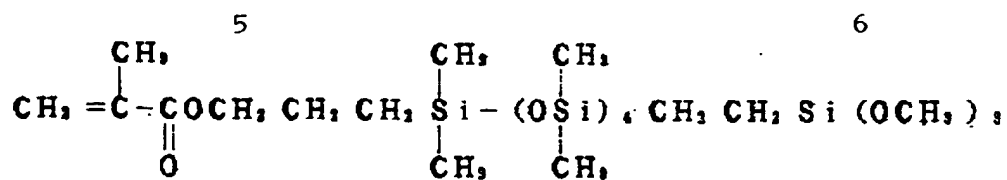
【0008】本発明に係る前記シラン化合物の代表的な具体例としては、例えば下記化3～化14に示すものが挙げられる。

【化3】



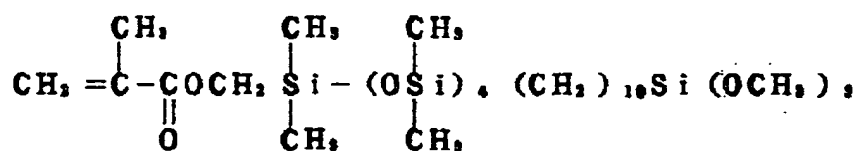
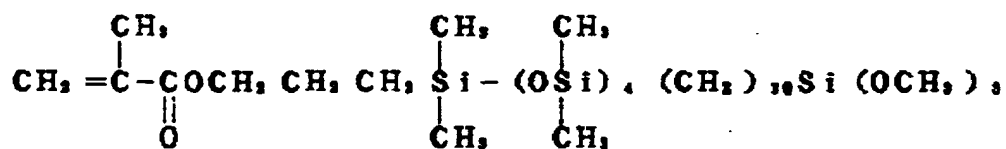
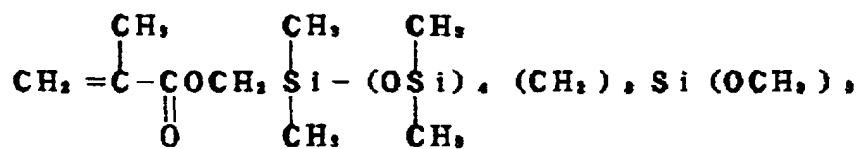
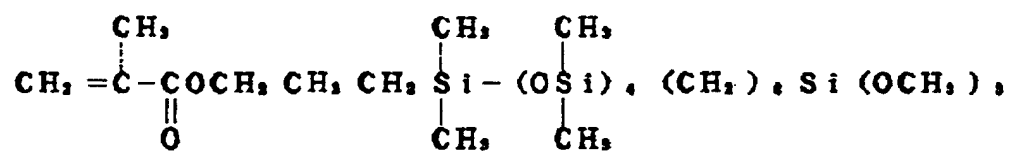
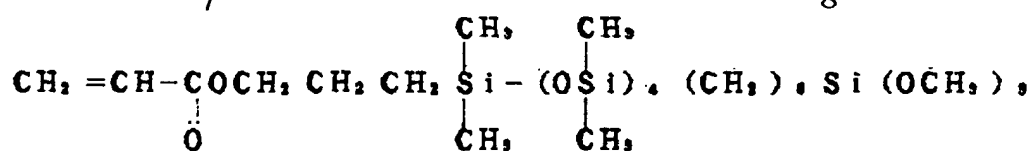
【0009】

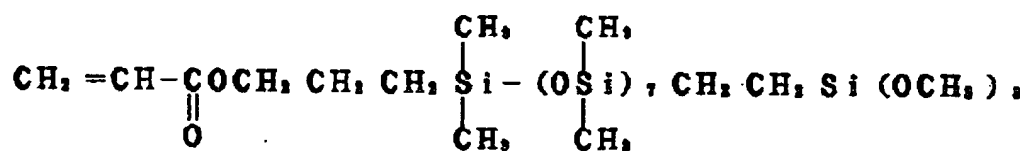
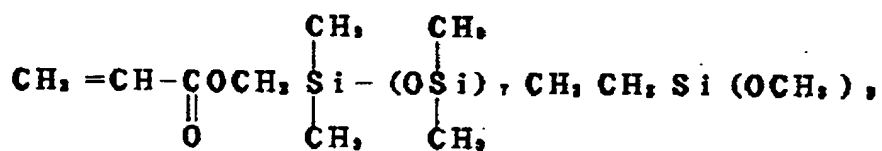
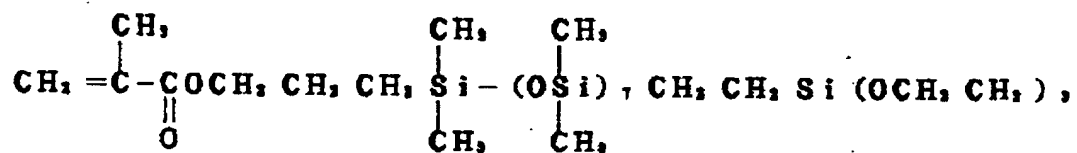
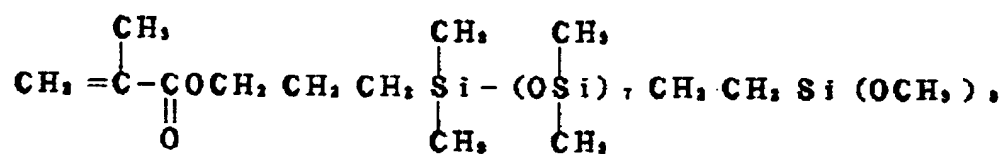
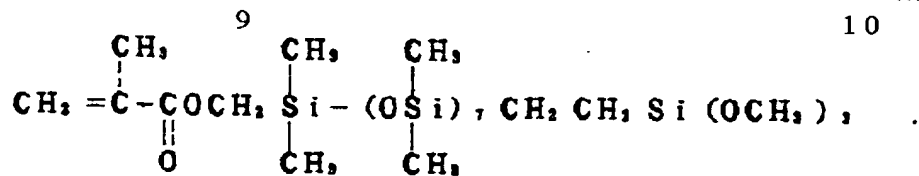
※ ※ 【化4】

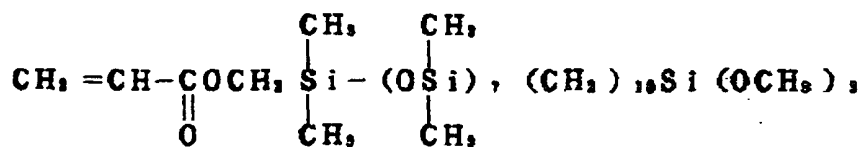
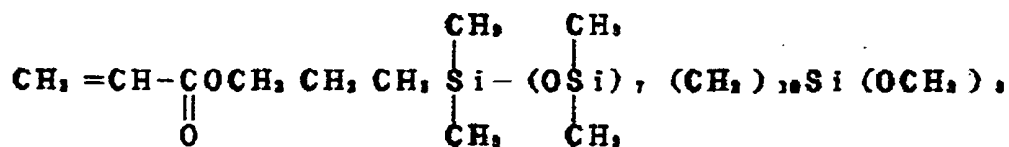
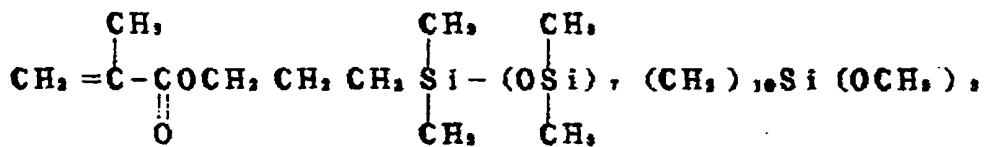
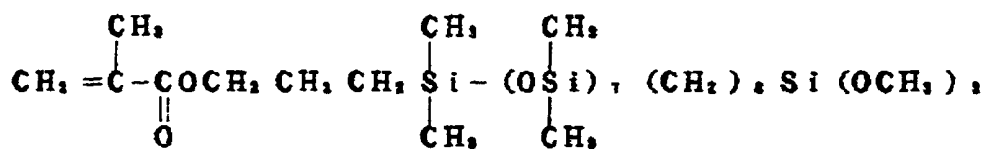
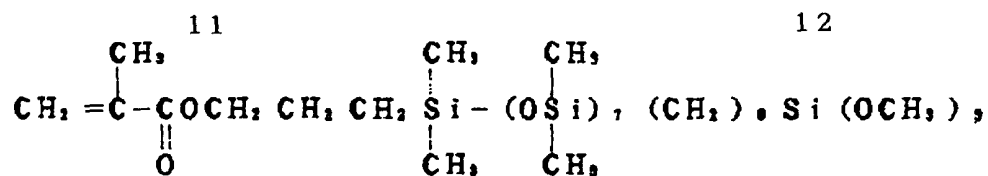


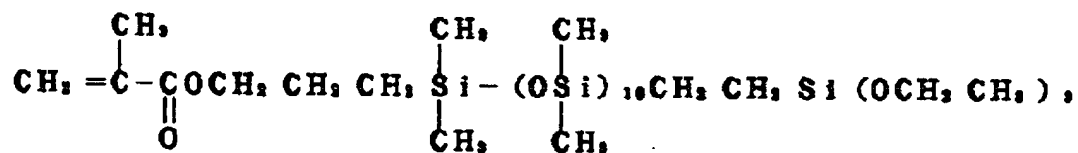
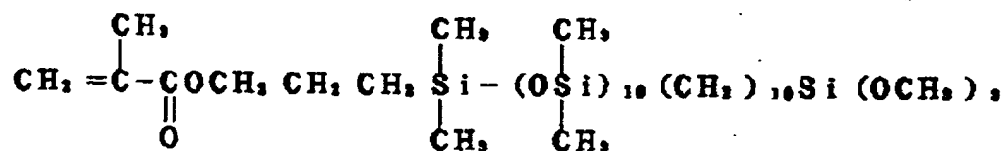
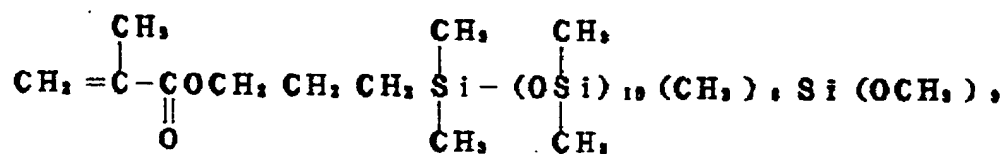
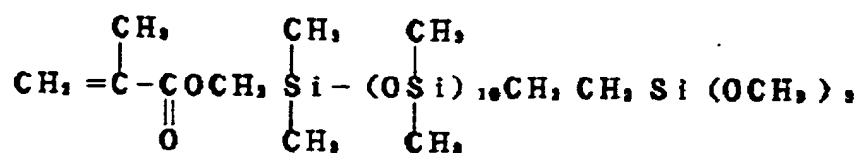
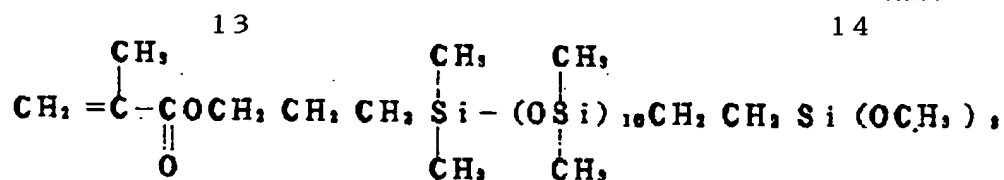
7

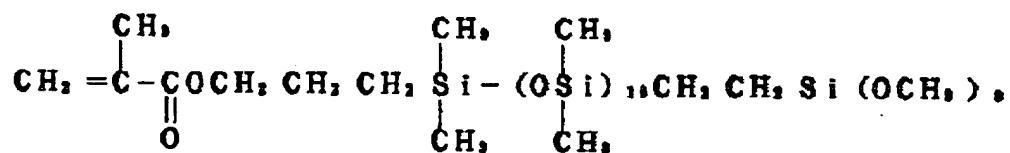
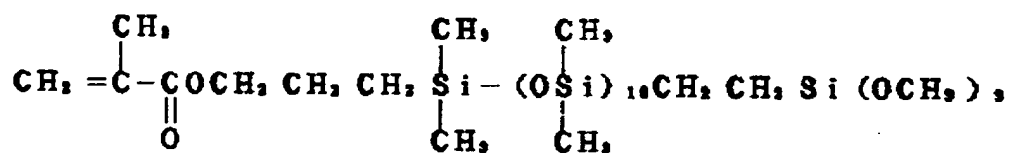
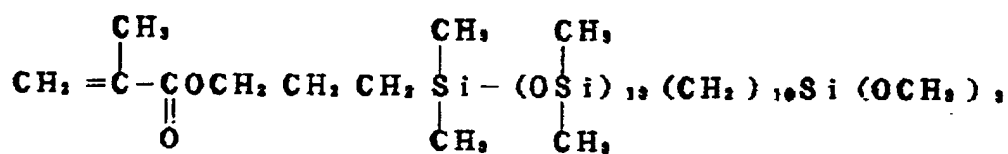
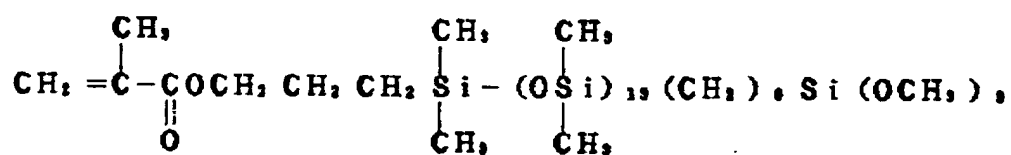
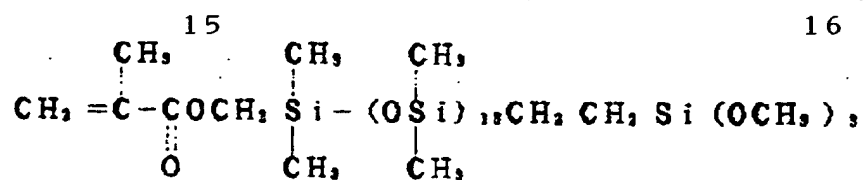
8

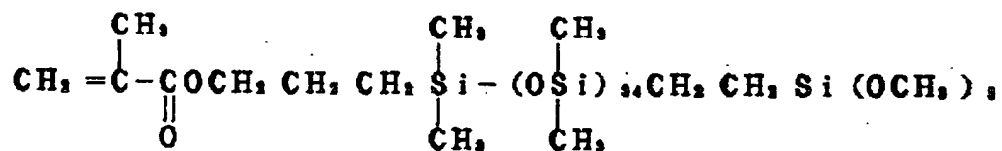
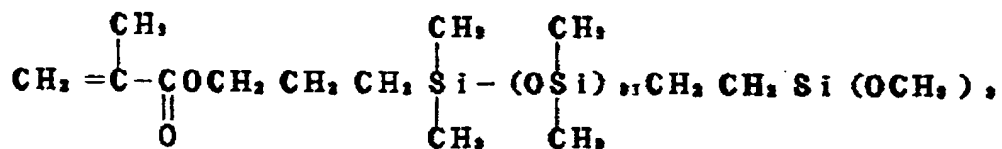
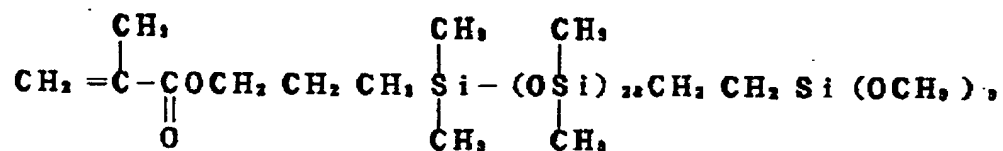
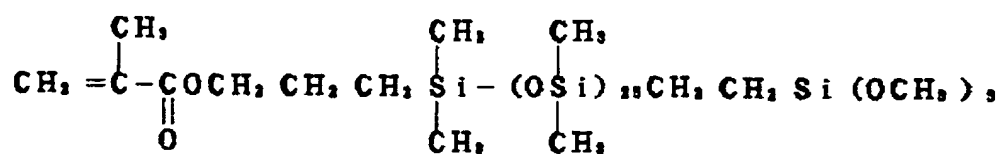
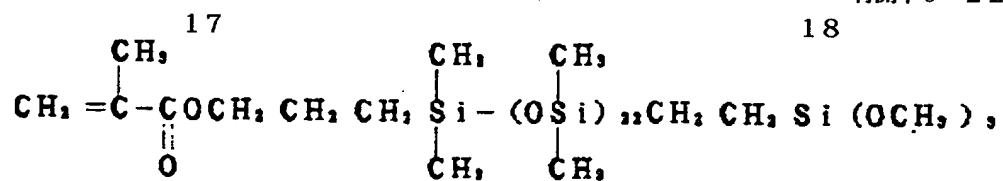


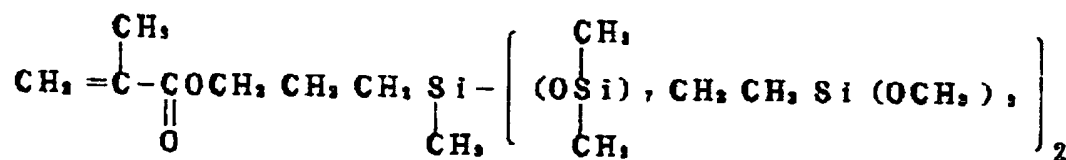
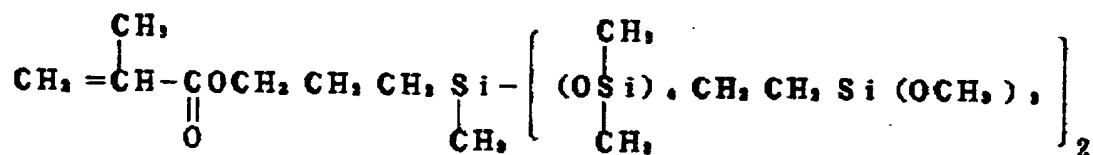
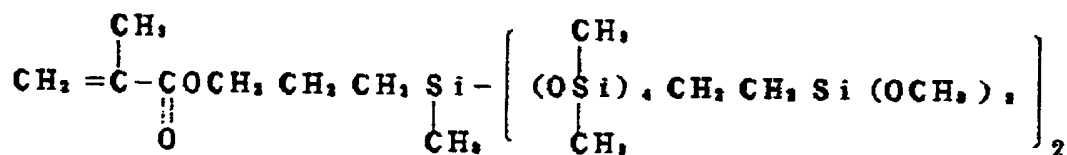
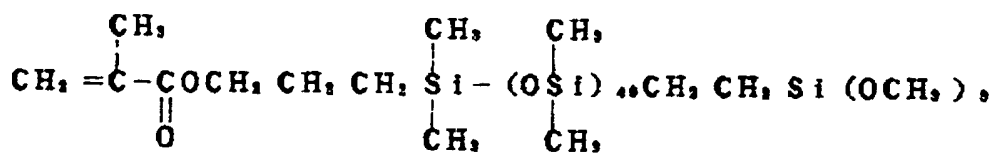
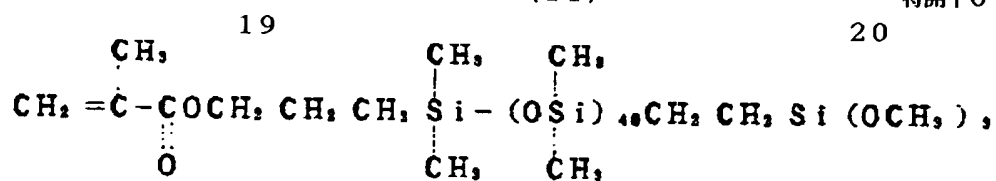






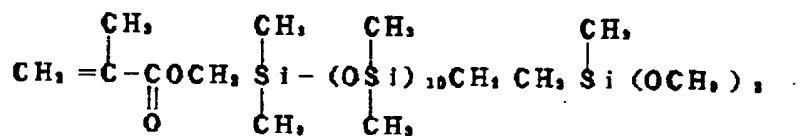
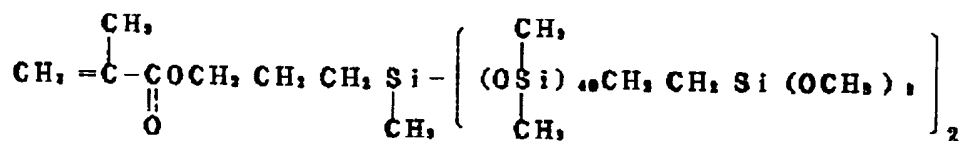
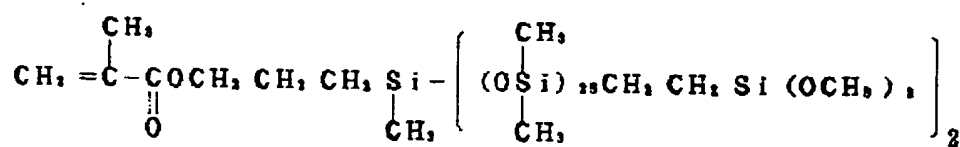
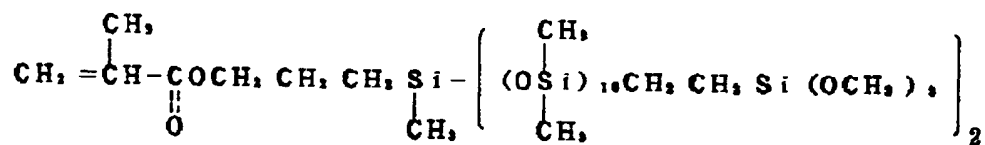
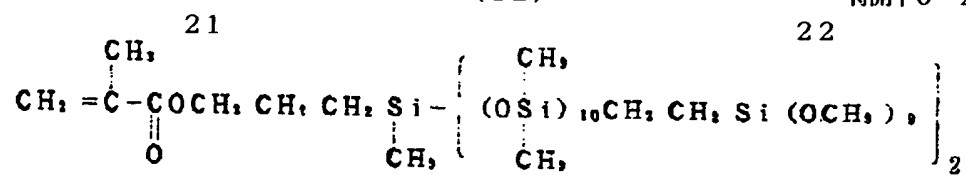


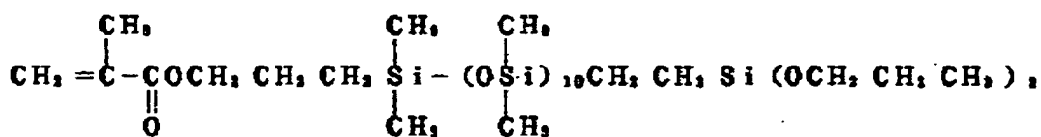
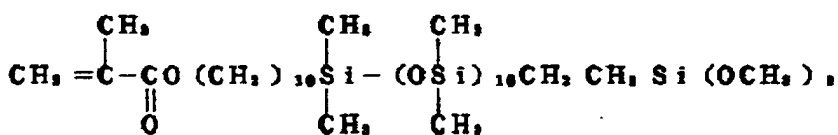
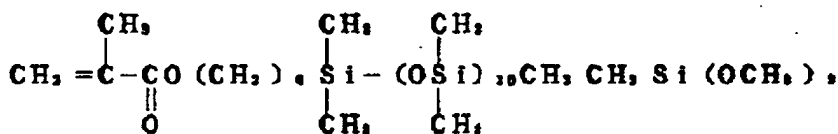
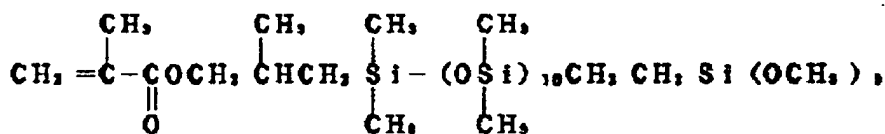
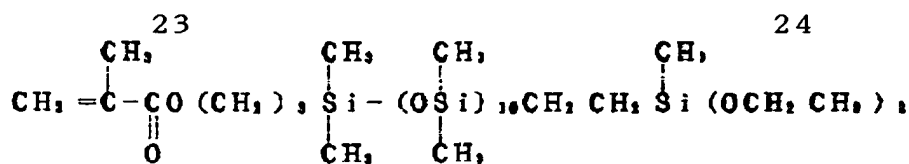




[0017]

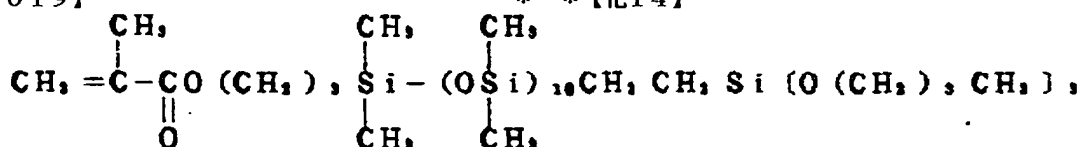
* * 【化12】





【0019】

* * 【化14】



【0020】本発明に係る前記化2で表されるシラン化合物は、公知の方法によって適宜合成することができるが、特に特開平2-88639号に示される方法により容易に合成することができる。本発明の複合材料用改質剤組成物は、主成分として前記化2で表されるシラン化合物を少なくとも1種含有するものであるが、更に他の公知のシランカップリング剤を併用しても良い。又、こ※50

※これらのシラン化合物の他に溶剤を添加することも、必要に応じて更に、染料、顔料、帯電防止剤、潤滑剤、老化防止剤、重合禁止剤、UV吸収剤などを添加することもできる。

【0021】ここで使用する溶剤は特に制限されるものではないが、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類、ベンゼン、キ

シレン、トルエン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、ペンタン、オクタン、デカン等の炭化水素類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソブチル等のエステル類、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のテール類、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、及びジメチルホルムアミド等のアミド類等が挙げられる。

【0022】本発明に係る前記化2で表されるシラン化合物による無機充填剤の処理は、シラン化合物の濃度が0.05~5.0重量%、好ましくは0.1~2.0重量%程度となるようにシラン化合物を上記溶剤に溶解して得られる溶液に、前記無機充填剤を浸漬する方法や、その溶液をスプレー等により無機充填剤に塗布する方法などが挙げられる。

【0023】この処理を施す前に無機充填剤を予め水、水含浸液又は酢酸水等の有機酸水溶液で処理しておいても良く、またこの処理を施した後に40~99%RHの湿度下にて熟成しても良い。この処理を施した後に60~150°C程度で乾燥して溶媒を除去し、同時に無機充填剤の表面に存在する水酸基とシラン化合物のアルコキシシリル基とを縮合させることができる。

【0024】無機充填剤のうち、特に補強材として使用するものとしては、例えばアルカリガラス、無アルカリガラス、低誘導ガラス、高弾性ガラス、電気用のEガラスなどのガラス繊維を紡糸したガラスフィラメントを集束したストランド（ガラス糸）、またその不織ガラスマットやガラスペーパー、更にそのヤーンを織ったガラスクロスやガラステープ、またはマイカ薄片などのマイカ製品を抄造した、軟質又は硬質の集成マイカシートやこれらの焼成品などを挙げることができる。またその他の無機充填剤としては、ガラス、シリカ、アルミナ、水酸化アルミ、タルク、クレー、アルミニウム、鉄、銅、アスベスト、けい砂、酸化チタン、亜鉛華、酸化鉄、グラファイト、カーボンブラック、ボロン、炭酸カルシウムなどを挙げることができる。

【0025】一方、シラン化合物を含有する複合材料用改質剤組成物を合成樹脂に添加し、後から無機充填剤を混合する場合は、その樹脂に対して0.1~10重量%程度になるように添加すれば良い。添加方法としては、単に添加することができる他、少量の樹脂と予め混合しておき、これをマスターベレット化して添加しても良い。又、充填剤と樹脂とを混合する際に同時に添加しても良い。

【0026】即ち、本発明の複合材料は、複合材料用改質剤組成物によって予め処理された無機充填剤を硬化性合成樹脂中に添加した後、或いは無機充填剤と硬化性合

成樹脂の混合物中に複合材料用改質剤組成物を添加した後、若しくは硬化性合成樹脂中に複合材料用改質剤組成物を添加混合した後無機充填剤を混合し、得られた混合物を十分に混練し、次いで、加熱して硬化させることにより得られる。硬化条件は、特に制限されるものではないが、50~300°Cで10分~10時間加熱すれば足り、これにより合成樹脂とシラン化合物が有する（メタ）アクリロキシ基、及び無機充填剤とシラン化合物が有するアルコキシシリル基とを結合させることができる。

【0027】ここで合成樹脂としては、重合性不飽和結合含有樹脂であれば特に制限されず、例えば、重合性不飽和結合を有する、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、及びポリイミド樹脂等が挙げられるが、これらの中でも特に、不飽和ポリエステル樹脂及びアクリル樹脂が好ましい。

【0028】無機充填剤が、ガラス繊維及び／又はマイカ、又は、シリカ及び／又は水酸化アルミニウムである場合であって、添加される硬化性合成樹脂が不飽和ポリエステル樹脂及び／又はアクリル樹脂である場合に、最も好ましい複合材料が得られる。こうして得られる本発明の複合材料用改質剤組成物を使用した場合には、（メタ）アクリロキシ基が合成樹脂と結合する一方、アルコキシシリル基が無機充填剤と結合するので、合成樹脂と無機充填剤との硬化歪みが少なくなる上、シロキサン鎖によって前記界面が疎水化されるために、得られる複合材料の機械特性及び耐水性が改善される。

【0029】

【発明の効果】本発明の複合材料用改質剤組成物は、主成分として一方の末端に（メタ）アクリロキシ基を、他方にアルコキシシリル基を有するシラン化合物を含有しているので、合成樹脂と無機材料の界面における硬化歪を少なくすることができる上、シラン自身の疎水性も十分であるので、得られる複合材料の機械特性及び耐水性が改質される。

【0030】

【実施例】以下本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

【0031】合成例1. 攪拌機、温度計、還流冷却器、及び滴下ロートを付したガラス製反応器中に、ビニルメチルシランノール10.2g、ヘキサメチルシクロトリシロキサン148.0g、及びアセトニトリル18gを仕込み、70°Cにて内容物を溶解させた。この溶液に下記化15で表される五配位のシラン触媒0.06gを加え、70°Cで3時間攪拌して重合反応を行わせた。

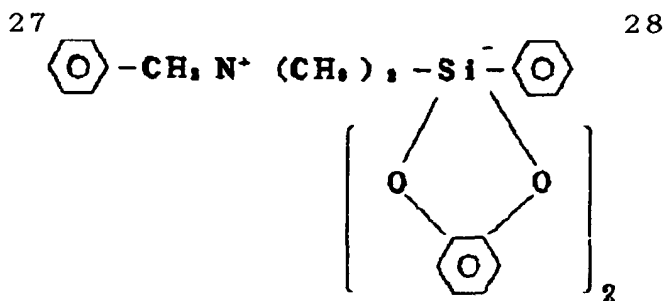
【化15】

10

20

30

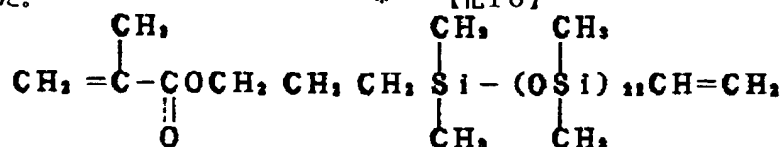
40



【0032】この重合反応が終了した後、まず反応混合物中に一片のドライアイスを入れて触媒を不活性化し、次いでピリジン8.7g及びトルエン50gを添加して混合し、更に、20°Cにて3-メタクリロキシプロピルジメチルクロロシラン22.1gを滴下した。この際、滴下中にピリジン塩酸塩が析出し、38°Cまで温度が上昇した。次に、この反応混合物を40°Cにて1時間保持した後、まず1規定の塩酸水で洗浄し、次いで水で3回洗浄した。

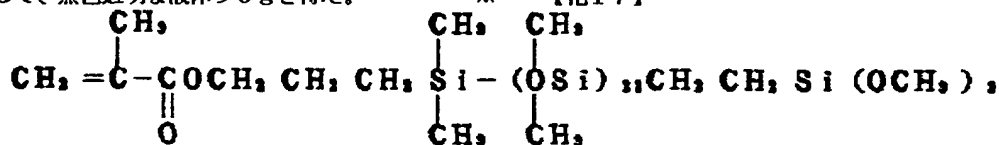
*【0033】洗浄後のトルエン溶液を無水硫酸マグネシウムで脱水した後、トルエンを減圧下にて除去して、無色透明な液体156gを得た。得られた反応生成物は、25°Cにおける粘度が20.6cs、比重が0.964、屈折率が1.4103であり、更に赤外線スペクトル分析、¹H-核磁気共鳴スペクトル分析、元素分析を行った結果、平均組成式が下記化16で表されるポリシロキサン化合物であることが確認された。

*【化16】



【0034】得られたポリシロキサン88.8gと、トルエン60g及び塩化白金酸の2%イソプロピルアルコール溶液0.025gとを反応器に仕込み、攪拌下で、80°Cにてトリメトキシシラン6.7gを滴下し、80~90°Cにて5時間保持させた。その後、反応溶液から減圧下にてトルエン及び過剰のトリメトキシシランを除去して、無色透明な液体90gを得た。

※【化17】

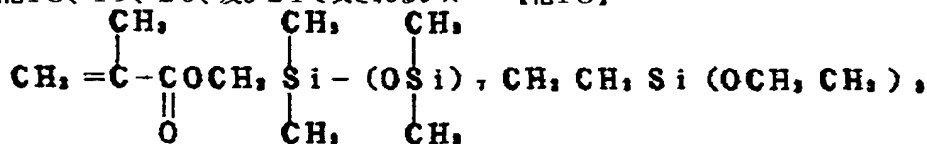


※【0035】得られた反応生成物は、25°Cにおける粘度が23.8cs、比重が0.976、屈折率が1.4128であり、更に赤外線スペクトル分析、¹H-核磁気共鳴スペクトル分析、元素分析を行った結果、平均組成式が下記化17で表されるシラン化合物であることが確認された。

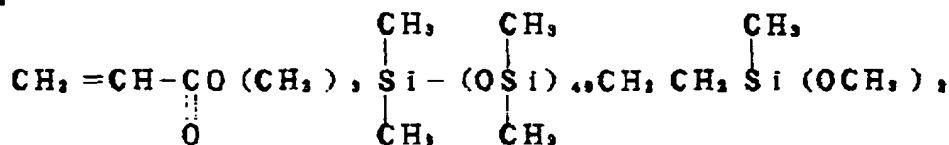
【0036】合成例1~5、合成例1と同様にして、それぞれ下記化18、19、20、及び21で表されるシ★

★ラン化合物を合成した。

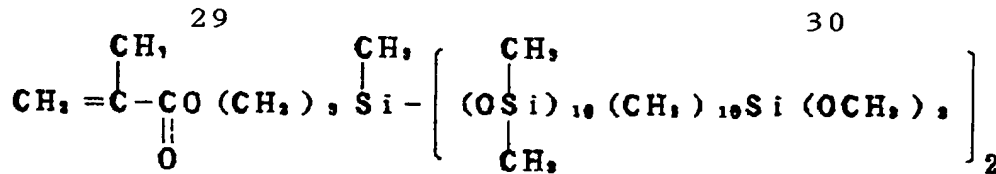
【化18】



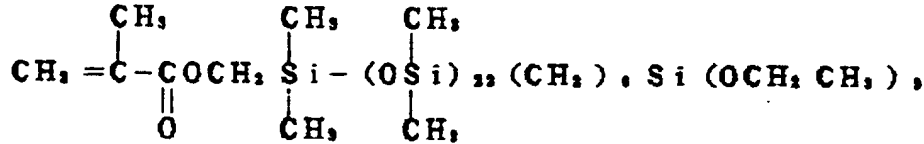
【化19】



【化20】



【化21】



【0037】実施例1. 合成例1で得られたシラン化合物をトルエンに溶解して1重量%溶液とし、複合材料用改質剤組成物とした。この溶液に補強剤としてガラスクロス（WEA-18W：日東紡績株式会社製）を浸漬し、これを80%RH下にて1日熟成して、補強剤の処理を行った。その後、処理したガラスクロスに110°Cで5分間乾燥させた。

【0038】一方、不飽和ポリエステル樹脂100重量部、スチレンモノマー40重量部及びクメンハイドロパーオキサイド1重量部を配合してワニスを調整した。上記処理したガラスクロス12枚を、前記ワニスに含浸させ、2分間脱泡してから150°Cで1時間加熱して複合材料を得た。こうして得られた複合材料について、樹脂の含浸性、初期の曲げ強度及び煮沸後の曲げ強度の試験を行った。その結果を表1に示す。

【0039】実施例2～5. 実施例1で用いた合成例1*

*のシラン化合物に代えて合成例2～5のものをを用いた他は、実施例1と同様な方法により、複合材料を製造し、評価しそれぞれ実施例2～5とした。それぞれの結果を表2に示す。

【0040】比較例1. 実施例1で用いた合成例1のシラン化合物を用いずに複合材料を製造した他は、実施例1と同様な方法により、複合材料を製造し、評価した。その結果を表1に示す。

【0041】比較例2. 実施例1で用いた複合材料用改質剤組成物の代わりに、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを酢酸1重量%を含んだ蒸留水中に1重量%溶解させた溶液を用いた他は、実施例1と全く同様な方法により、複合材料を製造し、評価した。その結果を表1に示す。

【0042】

【表1】

	樹脂の含浸性	初期の 曲げ強度 (Kg/mm ²)	煮沸後の 曲げ強度 (Kg/mm ²)
実施例1	◎	48	43
実施例2	◎	47	42
実施例3	◎	46	42
実施例4	◎	45	40
実施例5	◎	48	42
比較例1	△	30	18
比較例2	○	45	35

【0043】表1に示すように、本発明のシラン化合物※50※を含有する複合材料用改質剤組成物を用いた場合（実施

31

例1～5)が、これを含まないもの及び従来の改質剤を用いた場合(比較例1～2)と比べて、樹脂の含浸性、初期の曲げ強度及び煮沸後の曲げ強度のいずれにおいても優れていることが実証された。なお、樹脂の含浸性については、目視によりその良否を判定し、初期の曲げ強度については、JISK6911に準じて測定し、煮沸後の曲げ強度については、48時間煮沸した後に、初期の曲げ強度と同様に測定した。

【0044】実施例6. 合成例1で得られたシラン化合物5重量部をスチレンモノマー100重量部に添加して複合材料用改質剤組成物とした。次に、不飽和ポリエステル樹脂100重量部に対し、上記組成物45重量部、及びクメンハイドロパーオキサイド1重量部を配合してワニスを調製した。得られたワニスに、ガラスクロス10枚を含浸させ、2分間脱泡してから150°Cで1時間加熱して複合材料を得た。こうして得られた複合材料*

32

*について、実施例1と同様に樹脂の含浸性、初期の曲げ強度及び煮沸後の曲げ強度の試験を行った。その結果を表2に示す。

【0045】実施例7～10. 実施例6で用いた合成例1のシラン化合物に代えて合成例2～5の化合物を用いた他は、実施例6と全く同様な方法により、複合材料を製造、評価し、それぞれ実施例7～10とした。それぞれの結果を表2に示す。

【0046】比較例3. 実施例6で用いた合成例1のシラン化合物に代えてアーマタクリロキシプロピルトリメトキシシランを用いた他は、実施例6と同様な方法により、複合材料を製造し、評価した。その結果を表2に示す。

【0047】

【表2】

	樹脂の含浸性	初期の 曲げ強度 (Kg/mm ²)	煮沸後の 曲げ強度 (Kg/mm ²)
実施例6	○	45	37
実施例7	○	45	37
実施例8	○	44	38
実施例9	○	43	37
実施例10	○	45	38
比較例3	△	40	33

【0048】表2の結果から、本発明のシラン化合物を含有する複合材料用改質剤組成物(実施例6～10)を用いた場合は、従来の改質剤(比較例3)を用いた場合※

※に比べて、樹脂の含浸性、初期の曲げ強度及び煮沸後の曲げ強度のいずれにおいても優れていることが実証された。